JUN 7 1934
LIBRARY

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJERRUM-KOPENHAGEN, BORN-CAMBRIDGE, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLSRUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, CENTNERSZWER-WARSCHAU, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COEHN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, DONNAN-LONDON, DRUCKER-UPSALA, EBERT-KARLSRUHE, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-GÖTTINGEN, v. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FRANCK-KOPENHAGEN, FREUNDLICH-LONDON, FRUMKIN-MOSKAU, FÜRTH-PRAG, GERLACH-MÜNCHEN, H. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HAHN-BERLIN, v. HALBAN-ZÜRICH, HANTZSCH-DRESDEN, HENRI-LÜTTICH, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTIMORE, v. HEVESY-FREIBURG I. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HUND-LEIPZIG, HÜTTIG-PRAG, JOFFÉ-LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-DANZIG, KRÜGER-GREIFSWALD, KUHN-KARLSRUHE, LADENBURG-PRINCETON, LANDÉ-COLUMBUS, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LONDON-OXFORD, LUTHER-DRESDEN, MARK-WIEN, MECKE-HEIDELBERG, MEITNER-BERLIN, MEYER-GENF, MITTASCH-OPPAU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, J. UND W. NODDACK-BERLIN, PANETH-LONDON, POLANYI-MANCHESTER, RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHEIBE-MÜNCHEN, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SIMON-OXFORD, SMEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-PITTSBURGH, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, v. WARTENBERG-GÖTTINGEN, WEGSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN

UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

168. BAND, 4. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1934 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Z. physikal. Ch. (A)

Ausgegeben im Mai 1934

Printed in Germany

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM [illegible]

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

E. A. Hanson und *J. R. Katz*, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. XVIII. Weitere Versuche, die gewachsene Struktur des Stärkekorns mikroskopisch sichtbar zu machen. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 3. 34.)

A. Smits und *D. Cannegieter*, Direkte Methode zur Bestimmung der Kondensationswärme. I. Versuche mit nicht intensiv getrockneten Flüssigkeiten. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 1. 34.)

L. Rotinjanz und *N. Nagornow*, Die Zustandsflächen des Cyclohexans. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 3. 34.)

Adolf Sieverts und *Kurt Brüning*, Das Absorptionsvermögen der Palladium—Bor-Legierungen für Wasserstoff. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 3. 34.)

Fortsetzung: 2. Umschlagseite

Über die Beweglichkeit des Poloniums auf und in Silber.

Von

Karl Schwarz.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 1. 34.)

Es wird die Diffusion des Poloniums auf und in Silber und die Verdampfung von der Unterlage untersucht. Schon bei Zimmertemperatur findet eine temperaturunabhängige, als Aggregratrückstoss gedeutete „Verdampfung" statt. Bei höherer Temperatur setzt eine Diffusion des Poloniums in der Oberfläche ein und oberhalb 350° beginnt die thermische Verdampfung. Ein Eindringen in die Unterlage findet nicht statt.

Durch Elektrolyse oder Aufdampfen hergestellte Poloniumpräparate erleiden im Laufe der Zeit, insbesondere bei höheren Temperaturen, verschiedene Veränderungen. Hier ist das Eindringen des Poloniums in die Unterlage durch Diffusion zu nennen[1]), eine Erscheinung, die man seinerzeit zur Erklärung gewisser Unstimmigkeiten, die hinsichtlich der Halbwertszeit des Poloniums vorhanden sind, herangezogen hat. Ein solches Eindringen würde eine Verkürzung der Halbwertszeit vortäuschen. Bei Zimmertemperatur ist allerdings in keinem Fall ein solches Eindringen mit Sicherheit nachgewiesen worden, immerhin aber für Gold als Unterlage durch die Untersuchungen von E. Rona und E. A. W. Schmidt recht wahrscheinlich gemacht[2]).

Eine weitere Erscheinung, deren Bedeutung für die Genauigkeit der Halbwertszeit aus den ausführlichen Untersuchungen von R. W. Lawson[3]) hervorgeht, ist der sogenannte Aggregatrückstoss. Bei der Explosion eines Atoms werden etliche in unmittelbarer Nähe befindliche noch unzerfallene Atome von der Unterlage losgerissen. Diese setzen sich dann an anderen Stellen der Apparatur ab, wo sie eine höchst unliebsame Verseuchung der Messapparatur hervorrufen

---

[1]) J. Groh und G. v. Hevesy, Ann. Physik **65**, 216. 1921. L. Wertenstein und H. Dobrowplska, J. Physique Rad. **4**, 324. 1923. G. v. Hevesy und A. Obrutsheva, Nature **115**, 624. 1925. E. Rona und E. A. W. Schmidt, Wiener Ber. **136**, 65. 1927. [2]) St. Meyer, V. F. Hess und F. Paneth, Wiener Ber. **123**, 1471. 1914. E. Rona und E. A. W. Schmidt, Wiener Ber. II a **137**, 112. 1926. [3]) R. W. Lawson, Wiener Ber. **128**, 795. 1919 (siehe auch Russ und Makower, Pr. Roy. Soc. **82**, 204. 1909).

können. Durch ihr Verschwinden vom Präparat wird eine Verkürzung der Halbwertszeit vorgetäuscht.

Die auf einer Unterlage niedergeschlagenen Poloniumatome besitzen auch bei Temperaturen, bei denen noch keine thermische Verdampfung stattfindet, eine gewisse zweidimensionale Beweglichkeit, so dass eine mit der Temperatur stark ansteigende Oberflächendiffusion[1]) stattfindet. Eine derartige Diffusion fester Substanzen auf festen Unterlagen wurde wiederholt beobachtet[2]).

Bei höheren Temperaturen verdampft dann das Polonium[3]). Die Energie die zur Lostrennung eines Poloniumatoms von der Unterlage notwendig ist, hängt sehr stark von letzterer ab. Die Temperatur, bei der die (messbare) Verdampfung beginnt, ist daher für verschiedene Unterlagen verschieden.

Vorliegende Untersuchung, die sich mit dem Verhalten des Poloniums auf Silber beschäftigt, sollte die eingangs erwähnten Teilvorgänge voneinander trennen. Es sollte festgestellt werden, bei welchen Temperaturen Verdampfung, Volum- und Oberflächendiffusion in messbarer Stärke beginnen.

Experimente.

Eine durch Abätzen mit Salpetersäure präparierte Silberfolie, wurde durch Eintauchen in 0·1 norm. salpetersaure poloniumhaltige *RaD* Lösung an einem Ende mit Polonium beschlagen. Die Aktivität wurde auf beiden Seiten elektrometrisch gemessen und die Verteilung des Poloniums photographisch (3 Stunden belichtet) festgehalten (Fig. 1).




Fig. 1.
Links vor, rechts nach Erhitzen.

Nach 3stündigem Erhitzen der Folie auf 450°, zeigte die Aktivitätsmessung einen merklichen Ausgleich der anfänglich auf beiden Seiten etwas verschiedenen Poloniummengen.

[1]) Volmer und Estermann, Z. Physik **7**, 13. 1921. Estermann, Z. physikal. Ch. **106**, 403. 1923. Estermann, Z. Physik **33**, 320. 1925. M. Volmer und G. Adhikari, Z. physikal. Ch. **119**, 46. 1926. Siehe auch I. Langmuir, Nobelvortrag. Z. angew. Ch. **46**, 719. 1933. [2]) W. Seith und Aten, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 296. 1930. H. Jedrzejowski, C. r. **194**, 1340. 1932. H. Jedrzejowski, Acta physic. polon. **2**, 137. 1933. [3]) P. Bonét-Maury, La volatilisation du Polonium. Paris 1928. E. Rona, Wiener Ber. **141**, 533. 1932 (dort zahlreiche Literatur).

Dabei war die Gesamtabnahme der Aktivität sehr klein (etwa 1 %), eine Verdampfung findet also bei dieser Temperatur in der angegebenen Zeit kaum merkbar statt.

Nach 45stündigem Erhitzen auf 500°, war fast die Hälfte der Aktivität verschwunden. Dabei fand sich der grösste Teil des Poloniums an den Wänden des Glasröhrchens, in dem das Präparat erhitzt wurde, wieder. Die Photographie zeigte, dass das Polonium schon über die ganze Folie ausgebreitet war. Ein weiterer Versuch mit einem neuen Präparat zeigte ein ähnliches Ergebnis: Nach 12stündigem Erhitzen auf 500° waren 20 % der Aktivität verschwunden und das Ausbreiten des Poloniums in der Oberfläche festzustellen.

Für die weiteren Untersuchungen gelangte ein stärkeres Präparat zur Anwendung, das auf einen 1 mm starken Silberdraht in einer Länge von etwa 8 mm niedergeschlagen war. Die Anordnung ist in Fig. 2 skizziert. In eine etwa 16 mm weite Glasröhre wurde ein zu einem Zylinder gebogener 25 mm breiter Silberblechstreifen geschoben und zentral das Poloniumpräparat angebracht. Nach 24stündigem Erhitzen wurde die auf die Folie übergegangene Poloniummenge bestimmt, eine frische Folie eingelegt, auf eine höhere Temperatur erhitzt, wieder gemessen usw. Bei Temperaturen bis 350° war in keinem Falle eine elektrometrisch (α-Elektroskop) messbare Aktivität zu verzeichnen.

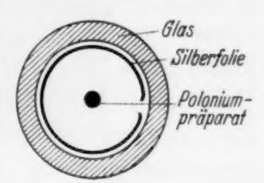


Fig. 2.

Hingegen konnte auch bei der Temperatur von 100° schon ein merkbares Übergehen der Aktivität festgestellt werden, wenn die Messung mit einem Spitzenzähler vorgenommen wurde. Nachstehende Tabelle möge eine Übersicht der so gewonnenen Resultate geben.

Temperatur in Grad	Erhitzungs-dauer in Stunden	Aktivität in Zählstössen pro Minute	Aktivität/Stunde Erhitzung
100	18	1·7	0·10
150	48	4·8	0·10
200	21	4·7	0·22
250	24	0·0	0·00
300	24	3·7	0·15
350	24	0	0

Da die auf der Silberfolie aufscheinende Menge Polonium keine Temperaturabhängigkeit zeigt, scheint der Schluss berechtigt zu sein, dass der Übergang lediglich durch den eingangs erwähnten Aggregat-

rückstoss hervorgerufen sei. Die scheinbare Abnahme bei höheren Temperaturen dürfte darin ihre Deutung finden, dass bei diesen Temperaturen durch die hier einsetzende Oberflächendiffusion die Verteilung des Poloniums auf der Oberfläche eine gleichmässigere wird, wodurch die Wahrscheinlichkeit eines Aggregatrückstosses vermindert wird.

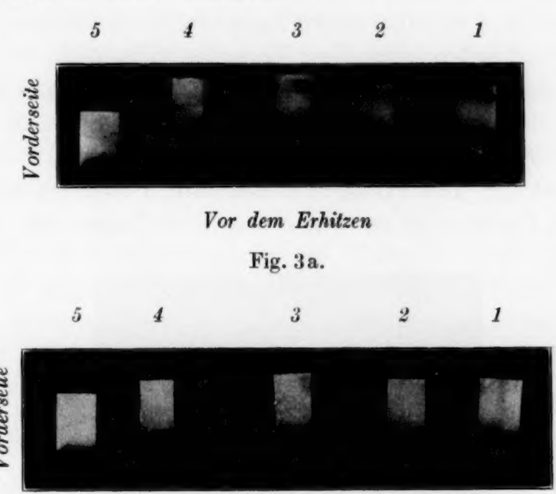
Nach 24stündigem Erhitzen auf 410°, waren etwa 15% des Poloniums auf die Silberfolie destilliert. Merkwürdigerweise gingen bei weiterem Erhitzen bis zu Temperaturen von 460° bei einer Dauer von je 2 Stunden nurmehr ganz geringe weitere Poloniummengen auf die Silberfolie über, so dass es den Anschein hat, als wären die zuerst abdestillierten Atome weniger fest gebunden gewesen.

Nachdem so festgestellt war, dass ein Verdampfen des Poloniums von einer Unterlage aus Silber erst bei einer Temperatur über 350° in messbarem Grade stattfindet, wurde die Oberflächendiffusion untersucht. Es wurde ein Feinsilberblech in der Grösse 4×5 cm an einem Ende in einer Breite von 1 cm mit Polonium beschlagen. Diese Folie wurde dann in fünf ungefähr gleich breite Streifen zerschnitten, die auch ungefähr gleiche Aktivität aufwiesen. Die Streifen wurden numeriert und die Poloniumverteilung photographisch festgestellt. Streifen 1 wurde in einem Glasrohr eingeschmolzen (freihängend) auf 350° erhitzt; Streifen 2 desgleichen aber im Hochvakuum.

Streifen 3 wurde ebenso (an Luft) auf 300° und Streifen 4 im Hochvakuum auf 300° erhitzt. Streifen 5 wurde als Vergleichsstreifen bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Mit Ausnahme der im Hochvakuum erhitzten Streifen, die zeigen sollten, ob die Diffusion vom Gasdruck abhängig sei, wurden die Streifen in Abständen von 1 bis 2 Tagen photographiert und so das Fortschreiten der Diffusion beobachtet. Die Belichtung dauerte je 10 Minuten. Zum Schluss wurden wieder alle Folien zusammen photographiert. Es seien nur die ersten und letzten Aufnahmen wiedergegeben. (Fig. 3a—3d.)

Man sieht, dass die bei Zimmertemperatur aufbewahrte Folie innerhalb einer Zeit von 9 Tagen kaum eine nennenswerte Veränderung erfahren hat. An den anderen Folien ist zweierlei zu erkennen: Erstens sieht man, dass das anfangs recht gleichmässig verteilte Polonium sich teilweise an einzelne Stellen angereichert hat. Diese Anreicherung dürfte durch das Vorhandensein von Verunreinigungen bedingt sein, zumindest rührt die linienförmige Anreicherung auf Folie 3 zweifellos von Bleistiftstrichen her, die merkwürdigerweise bei

der ersten Aufnahme nicht zu erkennen sind, obwohl sie damals mit dem Auge auf der Folie zu erkennen waren. Beim Erhitzen ist der Graphit durch Oxydation verschwunden, im Radiogramm hingegen kamen die Striche zum Vorschein.

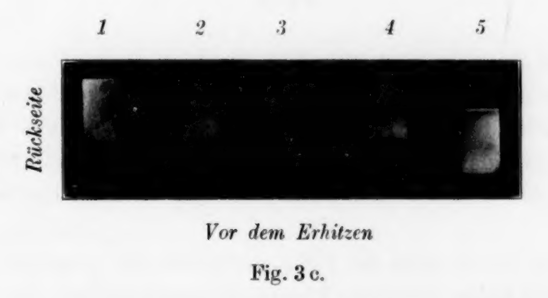


Vor dem Erhitzen

Fig. 3a.

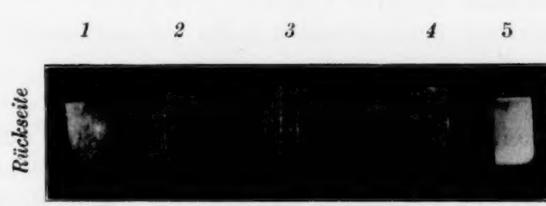
Nach 9tägigem Erhitzen. 1 u. 2 350°, 3 u. 4 300°, 5 Zimmertemp.

Fig. 3b.



Vor dem Erhitzen

Fig. 3c.

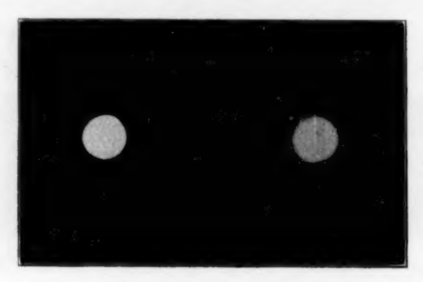


Nach 9tägigem Erhitzen. 1 u. 2 350°, 3 u. 4 300°, 5 Zimmertemp.

Fig. 3d.

Zweitens ist die Ausbreitung des Poloniums auf der Oberfläche zu erkennen. Die auf 350° erhitzten Präparate (1 und 2) zeigen eine weiter vorgeschrittene Verbreitung, als die auf 300° erhitzten. Hingegen ist eine Abhängigkeit vom Gasdruck nicht zu erkennen. Für eine quantitative Abschätzung des Temperaturkoeffizienten der Diffusionsgeschwindigkeit reichen diese Versuche leider nicht aus.

Fig. 4 zeigt die Ausbreitung des Poloniums von einer Kreisfläche aus. Durch Auftropfen einer starken *RaD*-Lösung, wurde ein scharf umrissener Fleck von Polonium auf einer grösseren 0·1 mm starken Silberfolie erzeugt. Das Präparat wurde dann 4 Tage auf 480° bis 490° erhitzt. Die Figur zeigt starkes Auseinanderfliessen des Poloniums.



Vor Versuch. *4 Tage 410—490° erhitzt.*

Fig. 4.

Der Umstand, dass der ursprüngliche Fleck in seiner Form noch ziemlich scharf zu erkennen ist, obwohl ein Teil des Poloniums schon fast 1 cm weit diffundiert ist, deutet darauf hin, dass nicht alle an der Oberfläche sitzenden Atome gleiche Beweglichkeit besitzen, da sonst die Grenzen des Fleckes sich wohl mehr verwaschen hätten abbilden müssen.

Auf der anderen Seite der Folie war trotz viel längerer Belichtung photographisch keine Spur von Polonium festzustellen. Bei der Untersuchungstemperatur findet demnach keine Volumdiffusion statt.

Zusammenfassung.

1. In Übereinstimmung mit Untersuchungen, die vor längerer Zeit von Lawson mit starken Präparaten durchgeführt wurden, wird an relativ schwachen Präparaten mit empfindlicheren Messmethoden die Erscheinung des als Aggregatrückstoss gedeuteten „Verdampfens" von Polonium bei relativ tiefen Temperaturen festgestellt. Die in der

Zeiteinheit „verdampfende" Menge ist bei Temperaturen von 100° bis 350° von der Temperatur unabhängig, was mit der Deutung als Aggregatrückstoss in Einklang ist.

2. Die thermische Verdampfung beginnt bei einer Temperatur zwischen 350° und 400° in messbarer Stärke.

3. Die Oberflächendiffusion des Poloniums auf Silber ist schon bei einer Temperatur von 300° deutlich und nimmt mit der Temperatur zu.

4. Eine Volumdiffusion in Silber ist bis zu Temperaturen von 500° nicht zu beobachten.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. G. v. Hevesy, auf dessen Anregung diese Untersuchungen durchgeführt wurden, für die ausserordentliche Gastlichkeit, mit der er mich in seinem Institut aufgenommen hat, auch an dieser Stelle den herzlichsten Dank auszusprechen.

Sorption von Wasserdampf an Chabasit bei verschiedenen Temperaturen.

Von

Arne Tiselius und Sven Brohult.

(Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Upsala.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 1. 34.)

Mit einer Sorptionswaage wurden fünf Isothermen für die Sorption von Wasserdampf an Chabasit im Druckgebiet 15 bis 0·008 mm und Temperaturgebiet 50° bis 150° C bestimmt. Die Sorptionswärme bei Wassergehalten zwischen 8 und 27% wurde aus der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung berechnet.

I. Einleitung und Überblick.

Der Chabasit, zur Gruppe der Zeolithe gehörig, ist ein Calcium-(Natrium-)aluminiumsilicat. Er besitzt in natürlichem Zustand 20 bis 23% Wasser, das er bei höherer Temperatur oder niedrigem Druck kontinuierlich abgibt. Einmal entwässert, kann der Chabasit andere Gase und Dämpfe aufnehmen. Seit der Entwicklung der Hochvakuumtechnik ist diese Sorptionsfähigkeit der Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen [Literatur z. B. bei E. RABINOWITSCH[1]) und M. H. HEY[2])]. Für die Sorption des Wasserdampfes selbst gibt es keine Untersuchung bei verschiedenen Temperaturen und Drucken. Die älteren Untersuchungen von FRIEDEL[3]), TAMMANN[4]) und LÖWENSTEIN[5]) sind in dieser Hinsicht unvollständig. FRIEDEL untersucht wohl die Sorption bei verschiedenen Temperaturen aber nur bei Drucken von 7 bis 10 mm. TAMMANN gibt eine Sorptionsisotherme bei 19° C, LÖWENSTEIN eine bei 25° C. Da damals auch die Sorptionsmethoden nicht so entwickelt waren wie heute, schien es uns bedeutungsvoll, die Wassersorption näher zu studieren.

Sorptionsmessungen (besonders von Wasser) an Zeolithen sind auch deshalb von Interesse, weil nach den bisherigen Röntgenstrukturbestimmungen an einigen Vertretern dieser Mineralklasse (Analcim,

[1]) E. RABINOWITSCH, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 43. 1932. [2]) M. H. HEY, Mineralogical Magazine **22**, 422. 1930. [3]) G. FRIEDEL, Bl. Soc. Minér. France **22**, 5. 1899. [4]) G. TAMMANN, Z. physikal. Ch. **27**, 323. 1898. [5]) E. LÖWENSTEIN, Z. anorg. Ch. **63**, 69. 1909.

Natrolith, Skolecit, Mesolith, Thomsonit, Edingtonit)[1] die Wassermoleküle an bestimmten Stellen im Gitter gebunden sind. Die eigentümlichen Änderungen der optischen Eigenschaften bei der Entwässerung mancher Zeolithe lassen sich wohl auch nur durch die Annahme einer „geordneten" Sorption verstehen.

II. Versuchsmaterial.

Die Bestimmungen sind an Chabasit von den Färöer (Klaksvik) durchgeführt. Dieser Chabasit wurde im Sommer 1932 von einem der Verfasser (A. Tiselius) gesammelt. Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung des verwendeten Chabasits in Prozent und Molprozent ausgedrückt.

Tabelle 1.

	Gewichtsprozent	Molekularquotienten	Molekularquotienten bezogen auf $Al_2O_3 = 1$
SiO_2	48·78	0·8122	4·43
Al_2O_3	18·69	0·1833	1
CaO	8·62	0·1537	
Na_2O	1·39	0·0224	0·98
K_2O	0·34	0·0036	
H_2O	22·25	1·2350	6·74
Summe	100·07		

III. Versuchsanordnung.

Die Sorption wurde durch Wägung direkt bestimmt. Zu diesem Zwecke diente eine Spiralwaage aus Quarz, die nach Beschreibung von J. W. McBain und Bakr[2]) hergestellt war. Die Dimensionen der Waage waren folgende: Dicke des Quarzfadens 0·2 bis 0·3 mm, Zahl der Windungen 24, Durchmesser derselben 1·25 bis 1·50 cm. Die Empfindlichkeit der Spirale war ein wenig von der Temperatur abhängig. Bei 20° C und einer Belastung der Waage von 0·5 g, betrug die Verlängerung für 0·1 g 0·812 cm. Bei 65° C (der höchsten Temperatur der Spirale während des Versuches) war sie auf 0·807 cm gesunken.

Fig. 1 zeigt die benutzte Apparatur. Im Rohr *A* ist die Quarzspirale aufgehängt. *P* ist eine kleine Platinschale mit dem Chabasit, die mittels eines Quarzfadens (*b*) mit der Spirale verbunden wird. *t* ist ein Thermometer. Der untere Teil des Rohres *A* besteht aus einem engen Rohr (*a*) und ist von einem elektrischen Ofen umgeben.

[1]) W. H. Taylor und Mitarbeiter, Z. Krist. (A) **74**, 1. 1930; (A) **84**, 373. 1933; (A) **86**, 53. 1933. [2]) McBain und Bakr, J. Am. chem. Soc. **48**, 690. 1926.

Der Ofen wird mit Wechselstrom geheizt, und kann bequem auf ±0·2° C genau konstant gehalten werden, da die Schwankungen in der Wechselspannung des Institutes durch einen Induktionsregulator ausgeglichen werden. Das Rohr (*a*) soll so eng wie möglich sein, weil wir eine möglichst kleine Differenz zwischen der Temperatur des Chabasits bei *P* und der am Thermometer (*t*) abgelesenen anstreben. Die Grösse dieser Korrektur wurde vor dem Versuche bestimmt. Bei einer Ofentemperatur von 70° C war der Unterschied 0·1° C. Bei 150° C war er schon bis 1·2° C gestiegen.

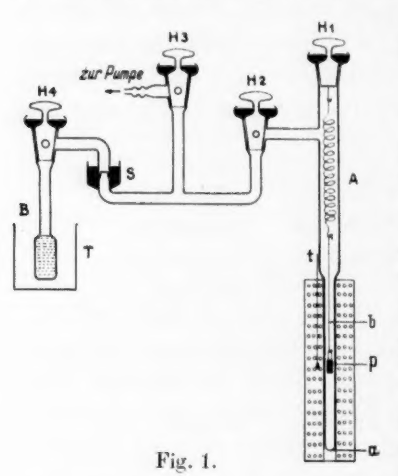


Fig. 1.

Das Rohr *B*, dessen unterer Teil in einen Thermostat taucht, enthält Wasser oder ein geeignetes Schwefelsäure—Wasser-Gemisch. Der Schliff *S* ermöglicht das Wegnehmen und Umfüllen des Rohres *B* während des Versuches. Mittels des Hahnes H_3 kann der ganze Apparat mit einem Hochvakuum-Pumpenaggregat (bestehend aus Quecksilberdampfpumpe und Ölpumpe) verbunden werden. Hähne und Schliffe sind entweder mit Quecksilber gedichtet oder mit „Apiezon Grease L" geschmiert. Das letztere hat bei Zimmertemperatur einen unmessbar niedrigen Dampfdruck. Um Erschütterungen zu vermeiden wurde im Thermostat mit Druckluft umgerührt.

Die Länge der Quarzspirale wurde mittels eines Kathetometers (in kurzem Abstand aufgestellt) ermittelt. Die Ablesungen liessen sich mit einer Genauigkeit von 0·001 cm reproduzieren.

IV. Gang der Versuche.

Wenn der Chabasit (Gewicht 0·3328 g) in die Platinschale *P* und die Flüssigkeit in *B* gebracht worden war, wurde der Apparat mit der Pumpe verbunden. Wir pumpten mehrere Stunden, um die Luft in der Flüssigkeit und auch die eventuell am Chabasit sorbierte zu vertreiben. Die Sorption wurde bei fünf verschiedenen Temperaturen zwischen 50° und 150° C untersucht. Der Druck variierte zwischen 15 und 0·008 mm. Um Drucke von 15 bis 4·58 mm zu bekommen, benutzten wir bei *B* Wasser von Temperaturen zwischen 17·5° und 0° C. Um Drucke

niedriger als 4·58 mm zu erhalten, wurden Schwefelsäure—Wasser-Gemische von den Konzentrationen 62·6, 75·2 und 90% verwendet. Sowohl vor als nach dem Versuche wurde die Schwefelsäurekonzentration bestimmt. Ändert man die Temperatur des Thermostaten T zwischen 10° und 30° C, kann man mit diesen drei Gemischen Drucke von 4·3 bis 0·002 mm erhalten.

Die Werte der Sättigungsdrucke des Wasserdampfes über Schwefelsäure—Wasser-Gemische sind aus BLAKES und GREENEWALTS[1]) Tabellen in International Critical Tables entnommen. BLAKE und GREENEWALT haben alle früheren Bestimmungen zusammengestellt und von diesen die zuverlässigsten als Grundlage ihrer Berechnungen verwendet. Neuerdings hat W. v. MEYEREN[2]) das Vakuskop benutzt, um Wasserdampfdrucke über einigen Schwefelsäure—Wasser-Gemische zu messen. Die von BLAKE und GREENEWALT gegebenen Werte stimmen gut mit den von v. MEYEREN erhaltenen überein.

Wenn wir die Flüssigkeit bei B (Fig. 1) wechselten, konnten wir den rechten Teil des Apparates durch den Hahn 2 absperren, um heftige Druckwechsel im Rohr A zu vermeiden, die sonst leicht das Herabfallen der Spirale oder der Platinschale veranlassen würden.

V. Ergebnisse.

A. Die Isothermen.

Tabelle 2 enthält die Versuchsdaten.

A bezeichnet die sorbierte Menge in Prozent vom Gewicht des wasserfreien Materials ausgedrückt; p den Wasserdampfdruck in Millimeter Quecksilber.

In Fig. 2 sind die gemessenen Isothermen zusammengestellt. Man sieht, dass diese vollständig kontinuierlich verlaufen, ohne irgend-

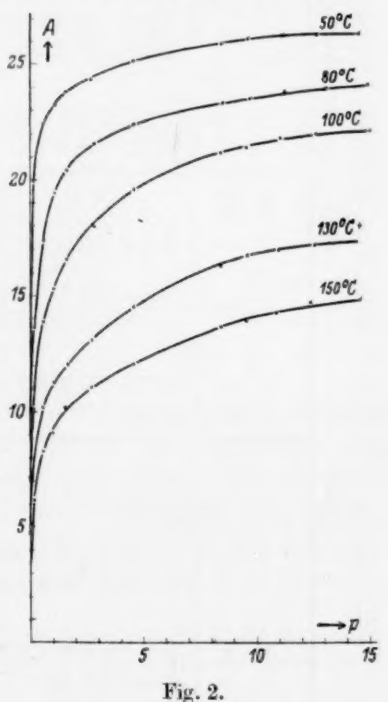


Fig. 2.

[1]) BLAKE und GREENEWALT, International Critical Tables III 302. GREENEWALT, Ind. eng. Chem. **17**, 522. 1925.

[2]) W. v. MEYEREN, Z. physikal. Ch. (A) **160**, 272. 1932.

Tabelle 2. Chabasit von den Färöer. $H_2O = 22.25$ % des Gesamtgewichts = 28.62 % des wasserfreien Materials.

50° C			80° C			100° C			130° C			150° C		
p	A	$\frac{p}{A} \cdot 100$	p	A	$\frac{p}{A} \cdot 100$	p	A	$\frac{p}{A} \cdot 100$	p	A	$\frac{p}{A} \cdot 100$	p	A	$\frac{p}{A} \cdot 100$
14.53	26.39	55.1	14.95	24.19	61.8	15.02	22.18	67.7	14.55	18.01	80.8	14.58	14.88	98.0
12.69	26.35	48.2	13.08	24.00	54.5	12.64	22.04	57.4	12.54	17.20	72.9	12.40	14.72	84.2
11.16	26.30	42.4	11.23	23.85	47.1	11.05	21.85	50.6	10.96	17.01	64.4	10.87	14.30	76.0
9.68	26.16	37.0	9.74	23.52	41.4	9.57	21.42	44.7	9.58	16.77	57.1	9.55	13.91	68.7
8.46	25.92	32.6	8.49	23.33	36.4	8.40	21.21	39.6	8.45	16.30	51.8	8.44	13.68	61.7
4.58	25.16	18.2	4.58	22.39	20.5	4.58	19.59	23.4	4.58	14.53	31.5	4.58	12.06	38.0
2.69	24.36	11.0	2.79	21.58	12.9	2.79	17.97	15.5	2.70	13.02	20.7	2.68	11.05	24.3
1.54	23.84	6.46	1.57	20.44	7.68	1.57	16.59	9.46	1.60	12.07	13.3	1.55	10.16	15.3
1.08	23.26	4.64	1.05	19.44	5.40	1.01	15.30	6.60	1.01	11.21	9.01	0.992	9.08	10.9
0.557	22.41	2.49	0.565	17.35	3.26	0.561	13.83	4.06	0.564	10.16	5.55	0.565	8.31	6.80
0.127	19.94	0.637	0.127	13.64	0.931	0.128	10.09	1.27	0.128	7.61	1.68	0.128	6.14	2.08
0.0081	14.64	0.0553	0.0082	9.08	0.0903	0.0083	7.15	0.116	0.0084	4.75	0.177	0.0084	3.52	0.239

welche Diskontinuitäten zu zeigen, die den verschiedenen Entwässerungsstufen entsprechen sollten.

Die Gleichgewichtseinstellungen erfolgten sehr schnell sowohl bei Sorption als auch bei Desorption. Nur bei den kleineren Drucken erforderten die Einstellungen bis 12 Stunden. Für die sorbierte Menge A erhielten wir dieselben Werte bei Sorption als bei Desorption. Wenn wir Flüssigkeit bei B (Fig. 1) gewechselt hatten, änderten wir die Temperatur des Thermostates T, so dass der Wasserdampfdruck ebenso gross wurde wie vor dem Austausch von Flüssigkeit. Die Sorption wurde aufs neue untersucht. Wir haben immer gleiche Werte — innerhalb der Fehlergrenzen — erhalten. Die verschiedenen Teile der Isotherme sind also zusammengefügt.

Nach der Bestimmung der Isothermen wurde die Ofentemperatur bis zu 250° C erhöht und als Flüssigkeit bei B wurde konzentrierte Schwefelsäure verwendet, die mit Kohlensäure—Äther-Gemisch gekühlt worden war. Der Chabasit war nun bis zu einem Wassergehalt von 0.3 % entwässert. Hierauf liessen wir den Cha-

basit Wasser aufnehmen. Vollständige Reversibilität wurde festgestellt.

Man könnte zunächst glauben, dass die Sorption an Chabasit einer Gleichung, ähnlich der bekannten LANGMUIRschen Isothermen

$$A = \frac{abp}{1 + bp}; \tag{1}$$

wo a und b Konstanten sind, gehorchen sollte. HÜCKEL[1]) gibt eine Ableitung dieser Gleichung, die von dem BOLTZMANNschen Verteilungsgesetz ausgeht, und sich ebensogut auf ein Raumgitter wie auf ein Oberflächengitter verwenden lässt, wenn nur (wie bei Chabasit) die freien Sorptionsstellen zugänglich sind. Dabei gelten dieselben Voraussetzungen wie bei der LANGMUIRschen Ableitung: die Sorption erfolgt an einer begrenzten Zahl von Gitterstellen derselben Art und die Sorptionsenergie ist unabhängig von der Zahl der schon gebundenen Moleküle.

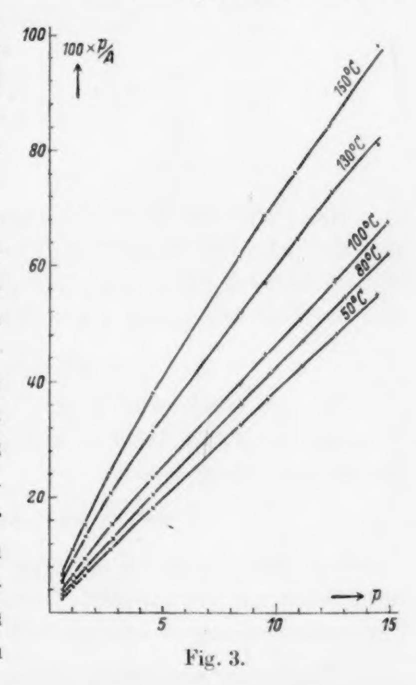


Fig. 3.

Bei der Gültigkeit der einfachen Gleichung (1) musste p/A als Funktion von p eine Gerade ergeben. Fig. 3 zeigt, dass dies bei den tiefsten Temperaturen tatsächlich annähernd der Fall ist, während die Messungen bei höheren Temperaturen Abweichungen zeigen, die einem zu schnellen Anwachsen der Sorption mit dem Druck entsprechen.

Die Berechnung der Sorptionswärmen bei verschiedenen Wassergehalten (siehe unten) zeigt indessen, dass die Sorptionswärme von dem Wassergehalt abhängig ist, weshalb die Voraussetzungen der Gültigkeit der einfachen Gleichung (1) nicht genau erfüllt sein können.

In diesem Zusammenhang sei bemerkt, dass M. G. EVANS[2]) gute Übereinstimmung mit dieser Gleichung bei Messungen der Sorption

[1]) E. HÜCKEL, Adsorption und Kapillarkondensation (Bd. 7 der Kolloidforschung in Einzeldarstellungen, Leipzig 1928). [2]) M. G. EVANS, J. chem. Soc. London **1931**, 1556. Pr. Roy. Soc. (A) **134**, 97. 1931.

von Ammoniak an Chabasit gefunden hat, allerdings in einem sehr engen Gebiet (Drucke zwischen 90 und 600 mm, sorbierte Ammoniakmengen zwischen 22·2 und 24·5 cm³). RABINOWITSCH (loc. cit.) musste aber, um seine Ergebnisse von Sorptionsmessungen an Chabasit darzustellen, Rücksicht auf die Änderung der Konstanten *a* und *b* in Gleichung (1) mit der sorbierten Menge nehmen.

Wir begnügen uns vorläufig damit, aus den Anfangsteilen der Kurven (Fig. 3), die Werte der Konstanten *a* und *b* zu berechnen (Tabelle 3).

Tabelle 3.

$t°$	a	b
50	20·3	379
80	14·1	245
100	10·3	294
130	7·9	181
150	6·5	148

Man sieht, dass *a* mit der Temperatur abnimmt, wie es fast immer der Fall ist. Die Konstante *b* ist auch temperaturabhängig, scheint aber nicht nach einer Exponentialfunktion zu variieren, wie es eigentlich der Fall sein sollte (siehe HÜCKEL, loc. cit.).

B. Die Sorptionswärme.

Aus den Isothermen (Fig. 2) kann die Sorptionswärme Q mit der CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung berechnet werden, die in ihrer integrierten Form lautet:

$$(\log p_1 - \log p_2)_n = \frac{Q}{4{\cdot}57}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right). \tag{2}$$

Der Index n deutet an, dass die Berechnung bei konstanter Zusammensetzung stattfindet. Durch Auftragung der einer konstanten Zusammensetzung A entsprechenden $\log p$-Werte als Ordinaten und $-\frac{1}{T}$-Werte als Abszissen sollten wir eine Gerade bekommen. Der Tangens des Neigungswinkels dieser Geraden ist $\frac{Q}{4{\cdot}57}$. Für jede Zusammensetzung A erhält man auf diese Weise eine Sorptionswärme (die differentiale Sorptionswärme). In Tabelle 4, sind die verschiedenen Sorptionswärmen (Q_1) zusammengestellt. Für kleine Werte von A, wo die Isothermen einander sehr nahe liegen, sind die Bestimmungen sehr unsicher und sind deshalb nicht berücksichtigt worden.

Da die Abhängigkeit der Sorptionswärme vom Wassergehalt uns eigentümlich schien, unternahmen wir eine Nachprüfung durch Bestimmung der Dampfdruckkurve bei konstanter Zusammensetzung.

Tabelle 4.

I		II		
A	Q_1 cal/Mol	Nummer der Geraden in Fig. 4	A	Q_2 cal/Mol
—	—	1	26·2	13500
24	15100	2	24·3	14400
22	15800	3	22·3	15200
20	18000	4	20·5	17400
19	18500	5	19·5	17400
18	18000	6	18·6	17200
16	17500	7	16·4	16400
14	17700	8	13·8	16300
—	—	9	10·6	16200
—	—	10	7·6	16500

Fig. 4.

Derartige Messungen wurden schon von FRIEDEL[1]) und neuerdings auch von M. H. HEY[2]) zur Berechnung von Sorptionswärmen für Zeolithe benutzt.

Bei dieser Bestimmung verfuhren wir auf folgende Weise. Ein Glasgefäss mit Chabasit tauchte in einen Thermostat. Das Gefäss war mit zwei Hochvakuumhähnen versehen, wodurch es mit einem Hochvakuumaggregat und einem Manometer verbunden werden konnte. — Bei Veränderung der Temperatur ändert sich natürlich auch die Zu-

[1]) G. FRIEDEL, Bl. Soc. Minér. France **21**, 5. 1928. [2]) M. H. HEY, Mineralogical Magazine **23**, 51. 1932.

sammensetzung. Verwendet man aber eine ziemlich grosse Menge Chabasit, und ist das Gefäss nicht allzu gross, so hat die Temperaturveränderung keinen nennenswerten Einfluss. Wir nahmen 18 g Chabasit und benutzten ein Gefäss von 200 cm³. Eine Druckveränderung von 11 mm (die grösste während des Versuches) entspricht einer Veränderung von 0·02 % in der Zusammensetzung. — Die Sorptionswärmen wurden wie im vorigen Falle berechnet. Für jede Zusammensetzung haben wir im $\log p, -\frac{1}{T}$-Diagramme eine Gerade bekommen (Fig. 4). Die so erhaltenen Sorptionswärmen (Q_2) sind in Tabelle 4 eingeführt. Die entsprechenden Zusammensetzungen (A) wurden aus den Isothermen (Fig. 2) bekommen. Man sieht, dass die Werte von Q_1 etwas höher als die von Q_2 liegen, was wohl auf einer Verschiedenheit des Versuchsmaterials bei den zwei Versuchen beruhen kann. Der Chabasit hatte im zweiten Falle einen CaO-Gehalt von 7·8 % (statt 8·6 % im ersten, siehe Tabelle 1).

Die Sorptionswärmen sowohl Q_1 als Q_2 zeigen deutlich ein Maximum, Q_1 für $A = 19·5$ % und Q_2 für $A = 20$ %. Ein solcher Verlauf ist nicht früher bei Sorption in Chabasit beobachtet, und deutet vielleicht darauf, dass die Sorption in zwei oder mehreren Stufen stattfindet.

Es ist beabsichtigt, einige ähnliche Messungen an reinem *Ca*- und *Na*-Chabasit zu machen, die ja leicht durch Basenaustausch aus dem oben benutzten natürlichen Chabasit dargestellt werden können.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der Untersuchung lassen sich, wie folgt zusammenfassen.

1. Eine Sorptionsmethode durch Wägung wurde beschrieben.

2. Fünf Isothermen für die Wassersorption an Chabasit wurden bestimmt. Vollständige Reversibilität der Sorption wurde festgestellt.

3. Die Isothermen nähern sich der Langmuirschen Sorptionsisotherme bei niedrigen Temperaturen.

4. Die Sorptionswärme bei verschiedener Zusammensetzung wurde bestimmt. Sie zeigt ein Maximum bei einer sorbierten Wassermenge von 20 %.

Die Messungen wurden im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Upsala ausgeführt. Für die Möglichkeit hierzu sprechen wir Herrn Prof. The Svedberg unseren aufrichtigsten Dank aus.

Herr Prof. L. Ramberg stellte gütigst ein Kathetometer zur Verfügung, wofür wir ihm sehr zu Dank verpflichtet sind.

Die Anwendung der Spektralanalyse zur quantitativen Bestimmung von Alkalien und Erdalkalien.

II. Mitteilung: Die Mikroanalyse von Natrium und Lithium.

Von

W. H. Jansen und J. Heyes.

(Aus der Medizinischen Abteilung des Marienhospitals-Venusberg zu Bonn und dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 2. 34.)

Es wird zunächst für die spektroskopische Flammenanalyse eines Elementes die Notwendigkeit erörtert, denjenigen Konzentrationsbereich zu ermitteln, in welchem die Schwärzungskurve nahezu linear verläuft. Die einzelnen Analysenbedingungen werden durch Flammenanalyse des Natriums und Lithiums in bekannten Lösungen experimentell studiert, die dabei auftretenden Fehlergrössen ermittelt und Angaben gemacht, wie diese Fehlergrössen auf ein Minimum zu verkleinern, bzw. zu korrigieren sind.

Wir haben in unserer I. Mitteilung[1]) über die Brauchbarkeit der Spektralphotometrie zur quantitativen Bestimmung von Alkalimetallen ganz allgemein berichtet und sind dann im Verfolg unserer Arbeiten übergegangen zum Studium der Analysenbedingungen für die einzelnen Kationen. Wir beginnen mit dem Natrium und dem Lithium.

Die Intensität der Spektrallinien von Elementen ist bei geringer Konzentration ihrer Lösungen linear abhängig von der Anzahl der in die Flamme eingebrachten Atome [Gouy[2]), Zahn[3]), Beckmann[4]), Lundegårdh[5]), Locher[6]), Bonner[7]), Wilson[8]) u. a.]. Es kommt für die quantitative Erfassung der Alkalien also darauf an, eine bestimmte und in der Zeiteinheit gleichbleibende Lösungsmenge in die

---

[1]) W. H. Jansen und J. Heyes, Z. physiol. Ch. **211**, 75. 1932. [2]) A. Gouy, Ann. Chim. et Physique (5), **18**, 5. 1879. [3]) H. Zahn, Photometrie gefärbter Flammen. Diss. München 1902. [4]) E. Beckmann, Photometrische Messungen an der Bunsenflamme, Z. physikal. Ch. **68**, 385. 1909. [5]) H. L. Lundegårdh, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente. G. Fischer, Jena 1929. [6]) Gordon L. Locher, The luminosity of flames containing sodium vapor. Physic. Rev. **31**, 466. 1928. [7]) T. W. Bonner, The luminosity of a flame containing sodium vapor. Physic. Rev. **40**, 105. 1932. [8]) H. A. Wilson, Emission of light by flames containing sodium and absorption of light by mercury vapor, Pr. Roy. Soc. **118**, 362 bis 366. 1928.

Flamme einzuführen. Wird die Flamme mit Acetylen und fein verteilte Salzlösung enthaltender Pressluft gespeist[1]), so wirken neben der Konzentration der Lösung zwei Faktoren bestimmend auf die Intensität ein: die Weite der Düsenöffnung des Zerstäubers und der Druck der Pressluft (Zerstäubungsdruck). Beide müssen so aufeinander abgestimmt werden, dass das Optimum der zerstäubten Flüssigkeitsmenge erreicht wird, wobei der Acetylendruck so eingestellt werden muss, dass die Flamme nichtleuchtend brennt. Das richtige Zusammenwirken dieser Faktoren ist unerlässlich.

Der dritte, die Flammenintensität bestimmende Faktor, die Konzentration der Alkalilösung ist auf geringe Konzentrationen beschränkt, da nur dann eine Linearität zwischen Konzentration und Flammenintensität besteht. Weitere Beschränkungen ergeben sich bei der photographischen Methode aus den Eigenschaften der photographischen Platte.

Nach dem Gesetz von SCHWARZSCHILD ist die Schwärzung der photographischen Platte für schwache Lichtintensitäten derselben proportional.

Bei diesen linearen Zusammenhängen zwischen Konzentration eines emittierenden Elementes in der Flamme, seiner Lichtintensität und ihrer Schwärzung der photographischen Platte — wohlgemerkt in einem bestimmten Bereich — ist es also notwendig, diesen Bereich der linearen Funktion auf Grund einer Schwärzungskurve experimentell festzulegen. Abgesehen von der Emissionsintensität eines Elementes ist die Schwärzung naturgemäss auch abhängig von der Belichtungsdauer und von der Plattensorte. Indem man nun die verschiedenen Aufnahmebedingungen konstant gestaltet dadurch, dass das Optimum der Zerstäubung eingestellt wird, die Belichtungsdauer (60 Sekunden) und die Plattensorte (Agfa Superpan, 26° Scheiner) dieselben bleiben, kommt für die Anlage der Schwärzungskurve eines Elementes nur die Veränderung seiner Lösungskonzentration in Betracht. Man macht also Serienaufnahmen mit Lösungen verschiedener Konzentrationen bei sonst gleichbleibenden Aufnahmebedingungen. Indem man die verschiedenen Konzentrationen als Abszisse, die Photometerausschläge als Ordinate aufträgt, erhält man den Zusammenhang zwischen Konzentration und Schwärzung in Form einer Kurve.

---

[1]) Siehe I. Mitteilung, Z. physiol. Ch. **211**, 75.

Es ist also für die quantitative spektroskopische Flammenanalyse eines Elementes unbedingt notwendig, im voraus denjenigen Konzentrationsbereich zu ermitteln, in welchem die Schwärzungskurve nahezu linear verläuft.

Zu diesem Zweck benutzten wir eine Standard-Kochsalzlösung, die aus bestimmten Grunde 7·95 g $NaCl$ = 3·128 g Na-Ion pro Liter enthielt, und eine Standard—Lithiumchlorid-Lösung von molarer Konzentration = 42·44 g pro Liter, verdünnten — um aus der grossen Zahl hierher gehöriger Experimente nur einige Beispiele anzuführen —

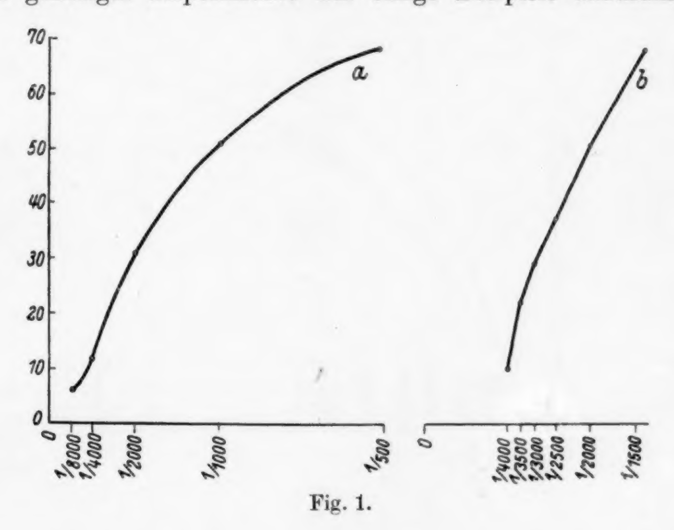


Fig. 1.

erstere auf $^1/_{8000}$, $^1/_{4000}$, $^1/_{2000}$, $^1/_{1000}$ und $^1/_{500}$; letztere auf $^1/_{64000}$, $^1/_{32000}$, $^1/_{16000}$, $^1/_{8000}$ und $^1/_{4000}$. Wir arbeiten mit den Grundlinien der beiden Elemente, für Na = 5890—96, für Li = 6707.

Die Fig. 1 stellt Schwärzungskurven für Natrium, Fig. 2 solche für Lithium dar.

Aus der Natriumkurve *a* (Fig. 1) geht hervor, dass sie innerhalb des Konzentrationsbereiches von $^1/_{4000}$ bis $^1/_{2000}$ nahezu linear verläuft. Dieser Kurventeil wurde, wie Kurve *b* (Fig. 1) zeigt, in näher beisammen liegende Konzentrationen aufgeteilt, wodurch die Linearität zwischen $^1/_{3500}$ und $^1/_{2000}$ in eindrucksvoller Weise zur Darstellung kommt.

Die Lithiumkurve *a* (Fig. 2) lässt den linearen Verlauf innerhalb der Konzentration von $^1/_{32050}$ und $^1/_{16000}$ deutlich erkennen. Auch

hier ergab die Unterteilung dieses Konzentrationsgebietes dieselbe Linearität, deren Kurvenbeleg wir aus Gründen der Raumersparnis fortgelassen haben. Die genannten Konzentrationsgebiete haben nur Geltung für die in diesem Falle gewählten Versuchsbedingungen. Wenn man eine dieser Bedingungen verändert, indem man z. B. die Zerstäubungsgrösse und somit die Menge der in die Flamme eingebrachten Lösung vermehrt (durch Erhöhung des Zerstäubungsdruckes) ergeben sich natürlich andere Schwärzungskurven, von welchen wir noch ein Beispiel für Lithium (Kurve *b*, Fig. 2) bringen. Hier fällt der lineare Abschnitt in einen Bereich viel geringerer Konzentration von $^1/_{300000}$

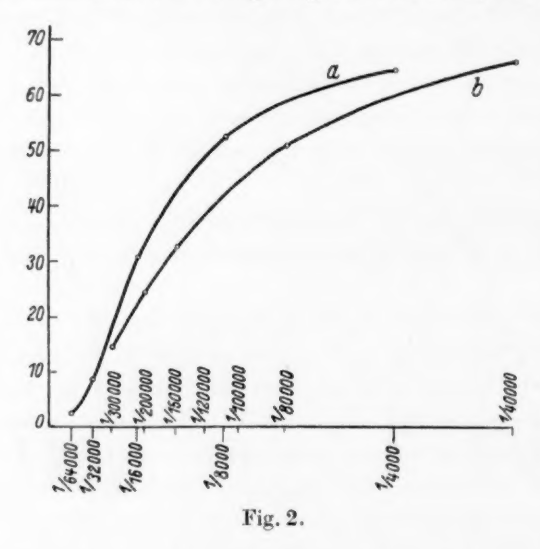


Fig. 2.

bis $^1/_{150000}$. Man kann also durch Variation der Analysenbedingungen in verschiedenen Konzentrationsgebieten der zu untersuchenden Lösung mit linearer Interpolation arbeiten. Der Fehler, der durch die lineare Interpolation bei der an sich noch vorhandenen geringen Kurvenkrümmung entsteht, ist sehr gering, beträgt 1 bis 2% und geht in den Gesamtfehler der Analyse ein.

Bei der Untersuchung der Fehlergrösse, die der Methode anhaftet, kommt es zunächst auf die Prüfung der Konstanz der Schwärzung bei gleicher Lösungskonzentration an.

Zu diesem Zweck haben wir die oben erwähnten Standard-*NaCl*- und *LiCl*-Lösungen ohne Rücksicht auf ihre Lage in der Schwärzungskurve in verschiedenen Graden verdünnt und ihre Schwärzung ge-

messen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 in Form des Nullinienabstandes der Schwärzungszacke zusammengestellt, wobei die prozentualen Abweichungen vom Mittelwert berechnet wurden.

Tabelle 1.

NaCl-Lösung	Aufnahme Nr.	Nullinienabstand der Schwärzungszacke	Mittelwert	Abweichung in % vom Mittelwert
1/1000	**16** 1	21·04	20·68	+ 1·17
	2	20·16		− 2·5
	3	20·86		+ 0·8
1/1000	**17** 1	71·33	71·33	± 0
	2	71·66		+ 0·36
	3	71·08		− 0·36
1/2000	**16** 4	10·60	10·36	+ 2·3
	5	10·56		+ 2·0
	6	9·94		− 4·0
1/2000	**17** 4	56·60	55·16	+ 2·6
	5	55·08		± 0
	6	53·80		− 2·6
1/4000	**16** 7	3·42	3·44	− 0·6
	8	3·74		+ 8·4
	9	3·16		− 8·1
1/4000	**17** 7	29·56	29·70	− 0·47
	8	30·00		+ 1·00
	9	29·56		− 0·47
LiCl-Lösung				
1/10000	**71** 1	35·20	35·33	− 0·4
	2	33·60		− 4·1
	3	36·90		+ 4·4
	4	35·65		+ 1·0
	5	36·50		+ 3·3
	6	36·65		+ 3·7
	7	35·20		− 0·4
	8	33·05		− 6·5
	9	35·2		− 0·4

Die einzelnen Photometerausschläge der verschiedenen Verdünnungsgrade weisen untereinander gute Übereinstimmung auf, wobei der Fehler mit abnehmender Konzentration naturgemäss zunimmt. Bei der geringen Schwärzung machen sich Plattenkorn und Unebenheiten der Schicht prozentual stärker bemerkbar als bei den stärkeren Schwärzungen. Immerhin erweisen diese Untersuchungen praktisch die Konstanz der Schwärzung bei gleichbleibender Lösungskonzentration für das *Na*- und *Li*-Ion.

Im Verlauf unserer Untersuchungen fiel es uns auf, dass bei manchen Platten die Schwärzungen bei derselben Lösungskonzentration sich in verschiedenen Bezirken veränderten, und dass hierdurch bisweilen Abweichungen auftraten. Indem wir solche Platten mehrere Male photometrierten, konnten wir uns überzeugen, dass diese Abweichungen ihre Ursache nicht in dem photometrischen Verfahren hatten, sondern anscheinend auf Unterschiede in der Empfindlichkeit der photographischen Platte in ihren verschiedenen Bezirken zurückzuführen waren. Um diesem Fehler zu begegnen, haben wir die zu untersuchende Lösung jeweilig zwischen die Testlösungen differenter Konzentrationen photographiert. Wir halten diese Vorsichtsmassregel zur Verminderung der Plattenfehlerquelle für zweckmässig.

Es bleibt nunmehr die Frage nach dem Gesamtfehler der Bestimmungsmethode zu beantworten. Zu diesem Zweck haben wir eine grössere Anzahl Messungen mit den bekannten Natrium- und Lithiumlösungen in den verschiedensten, im linearen Schwärzungsgebiet liegenden Konzentrationen ausgeführt, von denen wir in Tabelle 2 nur einige Beispiele wiedergeben. Der Gehalt an *Na*- und *Li*-Ion in den an sich bekannten Lösungen wurde durch Interpolation zwischen zwei andere bekannte nächst niedrigerer und nächst höherer Konzentration nach der in der I. Mitteilung angegebenen Interpolationsformel berechnet. Der auf diese Weise gefundene Wert wurde mit dem tatsächlich bekannten Wert verglichen, wobei sich prozentuale Abweichungen bis zu ±8% ergaben.

Tabelle 2.

Lösung	Analyse Nr.	Nullinien-abstand der Schwärzungs-zacke	Mittel-wert	Bekannter *Na*-Gehalt in mg pro Liter	Gefundener *Na*-Gehalt in mg pro Liter	Abweichung in % vom Mittelwert
NaCl/1500	62 2 3 4	71·39 67·97 68·33	69·2	2·09	—	—
NaCl/2000	5 6 7	52·62 52·13 48·18	51·00	1·56	1·61	+ 3·1
NaCl/2500	8 9 10	37·38 39·52 35·45	37·50	1·25	1·24	− 0·8
NaCl/3000	11 12 13	29·88 29·17 28·83	29·30	1·04	1·06	+ 1·9

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Lösung	Analyse Nr.	Nullinien-abstand der Schwärzungs-zacke	Mittel-wert	Bekannter *Na*-Gehalt in mg pro Liter	Gefundener *Na*-Gehalt in mg pro Liter	Abwei-chung in % vom Mittelwert
NaCl/3500	**62** 14	22·35	22·10	0·89	0·94	+ 5·6
	15	24·22				
	16	19·70				
NaCl/4000	17	8·72	10·20	0·78	—	—
	18	10·90				
	19	10·96				
NaCl/3000	**90** 1	18·18	—	1·04	—	—
NaCl/2000	2	40·61	—	1·56	1·58	+ 1·3
NaCl/1500	3	61·25	—	2·09	—	—
NaCl/3000	**90** 15	13·70	—	1·04	—	—
NaCl/2000	16	36·99	—	1·56	1·57	+ 1·1
NaCl/1500	17	59·58	—	2·09	—	—
LiCl/30000	**67** 1	20·25	19·42	0·23	—	—
	2	18·59				
LiCl/25000	3	26·35	24·41	0·28	0·28	± 0
	4	23·96				
	5	22·92				
LiCl/20000	6	31·93	30·47	0·35	0·34	− 2·8
	7	30·53				
	8	28·94				
LiCl/15000	9	40·77	42·62	0·46	0·48	+ 4·3
	10	44·25				
	11	42·83				
LiCl/12000	12	52·12	50·98	0·58	—	—
	13	50·29				
	14	50·54				
LiCl/200000	**83** 3	24·35	23·72	0·035	—	—
	11	23·16				
LiCl/150000	**83** 4	32·70	32·70	0·046	0·049	+ 5·18
	12	32·65				
LiCl/120000	**83** 5	35·80	35·80	0·058	0·054	− 7·54
	13	35·85				
LiCl/100000	**83** 6	45·10	45·10	0·069	—	—
	14	45·05				

Die höheren prozentualen Abweichungen (zwischen 5 und 8 %) treten naturgemäss bei den Lösungen stärkerer Verdünnung aus denselben Gründen auf, die wir schon oben erwähnten (vgl. S. 261, Absatz 2). Es empfiehlt sich also, den Anfangsteil der linearen Schwärzungskurve nicht in den Arbeitsbereich mit einzubeziehen.

Wenn man auch den linearen Bereich der Schwärzungskurve im voraus festgelegt hat und innerhalb seiner Grenzen arbeitet, kann es

bisweilen durch Unterschiede im Plattenmaterial und im Entwickler vorkommen, dass doch noch kleinere Abweichungen auftreten. Deshalb empfiehlt es sich, an den Anfang und an das Ende jeder Platte drei Testlösungen verschiedener Konzentration zu setzen, welche dem linearen Teil der Schwärzungskurve angehören. Liegen die Werte der diesen Lösungen entsprechenden Schwärzungen auf einer Geraden, und liegt die Konzentration der zu untersuchenden Lösung innerhalb des Bereiches dieser Testlösungen, so ist man sicher, im linearen Teil zu arbeiten. Da die Natrium- und Lithiumkonzentration einer zu untersuchenden Lösung völlig unbekannt ist, so orientiert man sich zunächst mit Hilfe einer Verdünnungsserie dieser Lösung an einem Spektrogramm über die zu wählende Verdünnung.

Zeigt sich dagegen bei den Testlösungen schon eine leichte Krümmung der Kurve in dem an sich linearen Teil, so wird dadurch die Aufnahme als solche nicht gleich unbrauchbar. Man kann in diesem Falle eine Korrektur anbringen, indem man aus der niedrigsten und höchsten Konzentration der Testlösungen die Abweichung der mittleren berechnet und mit dieser Zahl die Werte der unbekannten Lösung korrigiert, worüber aus Tabelle 3 näheres ersichtlich ist.

Tabelle 3.

Lösung	Analyse Nr.	Nullinien-abstand der Schwärzungs-zacke	Bekannter *Na*-Gehalt in mg%	Gefundener *Na*-Gehalt in mg%	Abweichung in mg	Wirklicher *Na*-Gehalt korrigiert in mg%
NaCl/3000	**92** 2	11·65	0·104	—	—	—
NaCl/2000	3	25·05	0·156	0·154	—	—
NaCl/1500	4	39·80	0·208	—	—	—
NaCl/1000	5	53·25	0·312	0·459	+0·147	312
NaCl/500	6	62·25	0·625	—	—	—
Serum/1000	7	50·15	—	0·401	+0·111	290
NaCl/1500	8	41·70	0·209	—	—	—
Serum/2000	9	25·75	—	0·151	—	302
NaCl/3000	10	12·60	0·104	—	—	—
Serum/2000	11	25·35	—	0·153	—	306
NaCl/1500	12	39·88	0·208	—	—	—
NaCl/1500	15	39·55	0·208	—	—	—
Serum/1000	16	50·90	—	0·406	+0·111	295
NaCl/500	17	63·60	0·625	—	—	—
NaCl/1000	18	53·35	0·312	0·448	+0·136	312
NaCl/1500	19	39·50	0·208	—	—	—
NaCl/2000	20	23·15	0·156	0·148	—	—
NaCl/3000	21	11·30	0·104	—	—	—

Mit den Aufnahmen 92/4 bis 6 und 92/15 bis 17 haben wir uns mit unseren Testlösungen absichtlich erheblich ausserhalb des linearen Arbeitsbereiches der Schwärzungskurve begeben und finden dementsprechend den höheren Wert für Natrium = 0·459 bzw. 0·448 mg. Aus diesen analysierten *Na*-Werten, sowie aus den bekannten *Na*-Werten der auf 1 : 1000 verdünnten *NaCl*-Lösungen ergeben sich die Differenzen von 0·147 und 0·136 mg. Indem wir nun eine Blutserumverdünnung von 1 : 1000 wählen (näheres über die Berechtigung hierzu folgt in der III. Mitteilung), bleiben wir ebenfalls absichtlich ausserhalb des linearen Arbeitsbereiches. Aus dem in dieser Lösung gefundenen Natriumgehalt von 0·401 mg% bzw. 0·448 mg%, berechnet sich die Abweichung X nach der Formel:

$$X : 0{\cdot}147 = \frac{50{\cdot}15 - 39{\cdot}80}{53{\cdot}25 - 39{\cdot}80}$$

bzw.

$$X : 0{\cdot}136 = \frac{50{\cdot}90 - 39{\cdot}50}{53{\cdot}35 - 39{\cdot}50}$$

zu $X = 0{\cdot}11$ mg, und der wirkliche *Na*-Gehalt zu 290, bzw. 295 mg%. Demgegenüber betragen die durch Interpolation im linearen Arbeitsbereich (Serumverdünnung 1 : 2000) ermittelten Natriumwerte 302, bzw. 306 mg%. Regulär ermittelte und korrigierte *Na*-Werte desselben Serums unterscheiden sich also nur innerhalb der zulässigen Fehlergrenze. Man hat also die Möglichkeit, die gelegentlich im nicht linearen Arbeitsbereich ermittelten *Na*-Werte durch diese Korrektur den wirklichen Werten weitgehend anzugleichen.

Wir haben somit die rein physikalischen Analysenbedingungen zur Ermittelung kleiner Natrium- und Lithiummengen experimentell festgelegt und können unter strenger Beachtung dieser Natrium bis zu einer Grössenordnung von 0·05 mg und Lithium bis zu einer solchen von 0·001 mg pro Liter exakt aus ihren Lösungen bestimmen, wobei die Bestimmbarkeitsgrenze noch weiter herabgesetzt werden kann, wie wir dies an dem Lithiumbeispiel in der mitgeteilten Aufnahme Nr. 83 schon demonstriert haben. Als Lösungen eignen sich wässerige ebenso gut wie schwachsaure, letztere beispielsweise in Form der verdünnten sauren Aschelösungen. Denn GOUY[1]) hat schon 1879 für Natrium und Lithium die Unabhängigkeit der Intensität ihrer Spektrallinien von den Anionen photometrisch nachgewiesen, und LUNDEGÅRDH[2]) zeigte,

[1]) A. GOUY, Ann. Chim. et Physique (5), 18, 5. 1879. [2]) H. L. LUNDEGÅRDH, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente. G. Fischer, Jena 1929.

dass das Spektrum der Alkalimetalle nicht durch Anionen, gleichgültig ob Chloride, Nitrate, Sulfate oder Phosphate messbar beeinflusst wird.

In unserer I. Mitteilung konnten wir dartun, dass die gleichzeitige Anwesenheit von anderen Ionen neben derjenigen der Alkalien nicht störend auf das Spektrum der letzteren wirkt. Auch die Grösse des Alkalimoleküls hat in starker Verdünnung keinen Einfluss auf das Spektrum, wie wir in entsprechenden Vergleichsversuchen bei Lithiumchlorid und Lithiumgluconat feststellen konnten, für welche wir uns die Wiedergabe der Tabellen aus Gründen der Raumersparnis versagen.

Somit ergibt sich also die Möglichkeit, aus kleinsten Mengen von Körperflüssigkeiten und Körpergeweben nach ihrer Überführung in Aschelösungen ihren Natrium- und Lithiumgehalt zu bestimmen, worüber näheres in der weiteren Mitteilung folgt.

Die Anwendung der Spektralanalyse zur quantitativen Bestimmung von Alkalien und Erdalkalien.

III. Mitteilung: Die Mikroanalyse von Natrium im nativen Blutserum.

Von

W. H. Jansen, J. Heyes und C. Richter.

(Aus der Medizinischen Abteilung des Marienhospitals-Venusberg zu Bonn und dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 12. 2. 34.)

Die spektro-photometrische Bestimmung der *Na*-Ionen einer in eine Flamme hinein zerstäubten Flüssigkeit wird auf ihre Brauchbarkeit zur *Na*-Bestimmung im Blutserum geprüft. Als Fehlerquellen für eine Abweichung der Zerstäubungsgrösse kommt das höhere spezifische Gewicht und die stärkere Viscosität des Serums in Betracht. Die Grösse der Abweichung wird festgestellt durch Bestimmung eines bekannten Lithiumzusatzes in serumfreier und serumhaltiger Lösung. Es ergibt sich, dass diese Fehlerquellen nicht mehr ins Gewicht fallen, wenn das Blutserum in Verdünnung von $^1/_{1000}$ an abwärts untersucht wird. Die Natriumwerte aus einer solchen Serumverdünnung und aus einer Lösung von veraschtem Serum stimmen ebenfalls überein. Eine Bestimmungsreihe von Natrium im Blutserum gesunder Menschen ergibt Werte, die zwischen 300 und 350 mg% schwanken, mit einem Mittelwert von 330 mg%, in Übereinstimmung mit den chemisch gefundenen Werten. Schliesslich werden praktische Erfahrungen für die Technik der Methode angeführt.

Für die Anwendung der in der II. Mitteilung bekannt gegebenen Analysenbedingungen des Natrium- und Lithiumions wählten wir das menschliche Blut, bzw. Blutserum. Um bei der Vorbereitung des Analysenmaterials chemische Umwandlungsprozesse zu vermeiden und auch aus Gründen der Zeitersparnis entstand die Frage nach der Zulässigkeit der Einstäubung des verdünnten Blutserums direkt in die Flamme. Wir waren uns hierbei von vornherein klar, dass das Blut bzw. Serum durch seine grössere Dichte und seine Viscosität den Zerstäubungsmechanismus und somit die Flammenemission so ändern würde, dass sie nicht mehr ohne weiteres in Beziehung zu den Vergleichsaufnahmen mit der wässerigen Testlösung zu bringen war.

Wir mussten den Einfluss von Dichte und Viscosität auf die Flammenemission zunächst experimentell studieren. Zu diesem Zweck benutzten wir eine „Leitsubstanz“ als Serumzusatz, die in diesem in messbarer Grösse nicht vorhanden ist, und wählten hierfür eine Lithiumchloridlösung von molarer Konzentration. Unter Einhaltung des linearen Bereiches für die Lithiumchloridkonzentration wurde das

Serum z. B. mit einer Mol./$_{80000}$ Lithiumchloridlösung im Verhältnis $^1/_{10}$, $^1/_{100}$ und $^1/_{1000}$ verdünnt und diese Serumverdünnung zusammen mit der wässerigen Lithiumchlorid-Testlösung untersucht. Als Beispiel für diese Ergebnisse bringen wir eine solche Analyse in Tabelle 1.

Tabelle 1.

Analysen-Nr.	*LiCl*-Lösung	Nullinienabstand der Schwärzungszacke	Bekannter Lithiumgehalt in mg	Analysierter Lithiumgehalt in mg	Abweichung in %
77 1	$^1/_{100000}$	31·52	0·00694	—	—
2	$^1/_{80000}$	39·98	0·00867	0·00905	+ 4·5
3	$^1/_{80000}$ + Serum $^1/_{10}$	56·03	0·00867	0·01306	+ 50·8
4	$^1/_{60000}$	50·00	0·01156	—	—
5	$^1/_{80000}$	37·21	0·00867	0·00869	+ 0·2
6	$^1/_{80000}$ + Serum $^1/_{100}$	43·67	0·00867	0·01014	+ 16·9
7	$^1/_{100000}$	29·38	0·00694	—	—
8	$^1/_{80000}$	37·18	0·00867	0·00893	+ 3·0
9	$^1/_{80000}$ + Serum $^1/_{1000}$	37·98	0·00867	0·00902	+ 4·8
10	$^1/_{60000}$	47·67	0·01156	—	—

Solche Untersuchungen wurden mehrfach ausgeführt in variablen linearen Bereichen der Lithiumchlorid-Konzentration. Ihre Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Analysen-Nr.	*LiCl*-Lösung	Bekannter Lithiumgehalt in mg	Analysierter Lithiumgehalt in mg	Abweichung in %
74 1	wässerig	0·017	0·018	+ 5·6
2	Serum $^1/_{10}$	0·017	0·023	+ 30·0
3	„ $^1/_{100}$	0·017	0·020	+ 18·0
4	„ $^1/_{1000}$	0·017	0·017	± 0
76 1	wässerig	0·00867	0·00865	— 0·2
2	Serum $^1/_{10}$	0·00867	0·01116	+ 28·8
3	„ $^1/_{100}$	0·00867	0·01028	+ 18·3
4	„ $^1/_{1000}$	0·00867	0·00922	+ 6·5
77 1	wässerig	0·00867	0·0088	+ 2·4
2	Serum $^1/_{10}$	0·00867	0·0131	+ 50·8
3	„ $^1/_{100}$	0·00867	0·0101	+ 16·9
4	„ $^1/_{1000}$	0·00867	0·0090	+ 4·8

Die Zusammenstellung zeigt, dass der durch Analyse ermittelte Lithiumgehalt der wässerigen Lösung in einer Grössenordnung von 0% bis 6% von dem wirklichen, bekannten Lithiumgehalt der Lösung abweicht, was in die Fehlergrösse der Methode fällt. Dasselbe gilt aber auch für den Lithiumgehalt der Serumverdünnung 1 : 1000, dessen prozentuale Abweichung ebenfalls zwischen 0 und 6% liegt, während die anderen Seraverdünnungen mit steigender Konzentration vermehrte prozentuale Abweichungen vom wahren Lithiumgehalt zeigen, bei Serumverdünnung $^1/_{100}$ = etwa 16 bis 18%, bei Serumverdünnung $^1/_{10}$ = etwa 30 bis 50%.

Man erkennt auf Grund dieser Versuchsergebnisse, dass Serumverdünnungen von $^1/_{1000}$ aufwärts durch ihre kolloidale Beschaffenheit den Zerstäubungsmechanismus nicht fehlerhaft beeinflussen, und man ist deshalb auch wohl berechtigt, die Intensitäten der Analysenaufnahmen für Natrium so stark verdünnter Sera in Vergleich zu setzen mit jenen wässeriger Testlösungen.

Wenn dies zutrifft, müssen naturgemäss die Natriumwerte, gewonnen aus dem entsprechend verdünnten Nativserum, mit jenen aus der ebenfalls stark verdünnten Serum-Aschelösung übereinstimmen. Solche Untersuchungen wurden ausgeführt, und ihre Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Analysen-Nr.	Lösung	Nullinienabstand der Schwärzungszacke	Bekannter Natriumgehalt in mg	Analysierter Natriumgehalt in mg
Pl. 126/10	Serum nativ $^1/_{6000}$	48·85	—	—
„ 126/14	Serum verascht $^1/_{6000}$	50·25	—	—
„ 129/11	*NaCl* $^1/_{10000}$	61·35	0·0312	—
„ 129/12	Serum nativ $^1/_{16000}$	42·10	—	0·0209 = 335 mg %
„ 129/13	*NaCl* $^1/_{20000}$	32·30	0·0156	—
„ 129/15	*NaCl* $^1/_{10000}$	61·90	0·0312	—
„ 129/16	Serum verascht $^1/_{16000}$	41·80	—	0·0209 = 335 mg %
„ 129/17	*NaCl* $^1/_{20000}$	31·60	0·0156	—

Sowohl die Übereinstimmung in der Intensität der Natriumlinie zwischen Nativserum-Aufnahmen und Serumasche-Aufnahmen (Ver-

such Nr. 126), als auch die Übereinstimmung in den prozentualen Natriumwerten zwischen Nativserum und Serumasche (Versuch Nr. 129) besagen, dass man das Natrium im Serum direkt aus diesem, d. h. ohne vorbereitende chemische Prozeduren spektralphotometrisch bestimmen kann, sofern man es nur hoch genug verdünnt, d. h. von $^1/_{1000}$ aufwärts.

Wir haben zunächst in Tabelle 4 Natriumanalysen aus Nativsera zusammengestellt, die wir in verschiedene Grade ($^1/_{1250}$ bis $^1/_{16000}$) verdünnt haben, indem wir die Analysenbedingungen durch Verände-

Tabelle 4.

Analysen-Nr.	Lösung	Nullinien-abstand der Schwärzungs-zacke	Mittel-wert	Bekannter Natrium-gehalt in mg	Analysierter Natriumgehalt in mg
27	*NaCl* $^1/_{2000}$	22·64 23·66	23·15	0·1564	—
	Serum $^1/_{1250}$	37·18 35·42	36·60	—	0·2600 = **325** mg %
	NaCl $^1/_{1000}$	43·10 42·96	43·03	0·3128	—
90	*NaCl* $^1/_{3000}$	18·18	—	0·10414	—
	NaCl $^1/_{2000}$	40·61	—	0·15620	0·15838 + 1·3 %
	NaCl $^1/_{1500}$	61·25	—	0·20828	—
	Serum $^1/_{2000}$	43·02	—	—	0·1655 = **331** mg %
	NaCl $^1/_{3000}$	17·10	—	0·10414	—
	NaCl $^1/_{1500}$	63·41	—	0·20828	—
	Serum $^1/_{2000}$	44·60	—	—	0·1693 = **339** mg %
18	*NaCl* $^1/_{4000}$	70·3 61·3 64·6	65·4	0·0782	—
	Serum $^1/_{1250}$	29·9 28·4 26·9	28·4	—	0·12907 = **323** mg %
	NaCl $^1/_{2000}$	36·7 37·2	36·9	0·15644	—
129	*NaCl* $^1/_{10000}$	61·35	—	0·0312	—
	Serum nativ $^1/_{16000}$	42·10	—	—	0·0204 = **335** mg %
	NaCl $^1/_{20000}$	32·30	—	0·0156	—
	NaCl $^1/_{20000}$	31·60	—	0·0156	—
	Serumasche $^1/_{16000}$	41·80	—	—	0·0209 = **335** mg %
	NaCl $^1/_{10000}$	61·90	—	0·0312	—

rung der Düsengrösse und des Zerstäubungsdruckes variierten (vgl. II. Mitteilung). Der lineare Arbeitsbereich wurde naturgemäss in jedem Falle eingehalten. Als Standardvergleichslösung, aus welcher immer die Testlösungen durch entsprechende Verdünnung hergestellt wurden, diente eine Kochsalzlösung von 7·95 g *NaCl* = 3·128 g *Na*-Ion pro Liter.

Die Untersuchungsergebnisse in Tabelle 4 besagen, dass es trotz der Variationen in den Analysenbedingungen und dem dadurch notwendig werdenden Wechsel in der Konzentration des Analysenmaterials (wechselnde Serumverdünnung) doch gelingt, übereinstimmende Werte (Serum-Natriumwerte) zu erhalten, sofern man sich nur im linearen Arbeitsbereich hält.

Dieser Wechsel der Analysenbedingungen empfiehlt sich jedoch nicht für die praktische Anwendung der Methode bei fortlaufenden Untersuchungen aus Gründen der Arbeits- und Zeitersparnis. Man schafft zunächst ganz einfache Arbeitsverhältnisse, indem man vorher die Menge der in die Flamme einzustäubenden Flüssigkeiten (*NaCl*-Testlösung und Serumverdünnung) durch Regulierung des Zerstäubungsdruckes so gestaltet, dass man mit der maximalen und minimalen Verdünnung der *NaCl*-Vergleichslösung von $^1/_{3000}$ und $^1/_{1500}$ und mit einer Serumverdünnung von $^1/_{2000}$ im linearen Arbeitsbereich sich befindet, der jedesmal durch Anlegung der Schwärzungskurve sichergestellt sein muss (vgl. II. Mitteilung).

Daraufhin ergibt sich folgender Arbeitsplan: aus der gut gesäuberten und getrockneten Fingerkuppe wird mittels FRANKscher Nadel das Blut entnommen und in einem *U*-förmigen Kapillarröhrchen aufgefangen, dieses kräftig zentrifugiert. Die das reine Serum enthaltenden beiden Schenkel der Kapillare werden mittels Feile sauber abgeschnitten und ihr Inhalt in ein Uhrschälchen entleert. Mit einer exakt graduierten und sicher stimmenden Kapillarpipette von 0·01 cm³ Inhalt wird das Serum aus dem Uhrschälchen abgesaugt, in ein ausgewogenes Messkölbchen mit 20 cm³-Markierung eingebracht, die Kapillarpipette wiederholt mit natriumfreiem destilliertem Wasser in das Messkölbchen ausgespült und dieses dann mit eben demselben Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Auf diese Weise erhalten wir eine Blutserumverdünnung von $^1/_{2000}$. Es ist selbstverständlich, dass jede andere Serumverdünnung in derselben Weise hergestellt werden kann, wenn die Analysenbedingungen, bestimmt durch das Erfordernis des linearen Arbeitsbereiches, dies verlangen. Von der Serumverdünnung werden

5 cm³ jeweilig mit 5 cm³ der verdünnten *NaCl*-Vergleichslösung von $^1/_{3000}$ und $^1/_{1500}$ nach dem in der I. Mitteilung[1]) näher beschriebenen Verfahren für die spektralphotometrische Natriumbestimmung verwendet.

Diese Bestimmungsmethode für Natrium ist einfach und elegant, erfordert aber einige Übung und Technik, vor allem aber peinlichste Sauberkeit und Exaktheit, um sich vor Enttäuschungen zu sichern. Ein kurzer Hinweis auf Fehlermöglichkeiten und deren Vermeidung ist hier angebracht, der aber genau so wie für die Natriumanalyse auch für die anderen noch folgenden Kationenanalysen gilt.

Sämtliche angewandten Glasgefässe müssen lange genug in Chromschwefelsäure gereinigt und dann so lange mit destilliertem Wasser gespült werden, bis die Spülflüssigkeit spektroskopisch keine Spur der Natriumlinie erkennen lässt. Das benutzte destillierte Wasser muss vorher spektroskopisch auf seine absolute Reinheit geprüft werden.

Gefässe zur Aufbewahrung der Stamm-Vergleichslösung sind im Innern mit Paraffin auszukleiden, um die Alkaliabgabe des Glases an die Lösung zu vermeiden.

Verdünnungen der Vergleichslösung sollen unmittelbar vor dem Gebrauch aus der Stammlösung erfolgen und zur Vermeidung von Verdünnungsfehlern sollen alle Verdünnungen möglichst in einem Gang mit exakt geeichten Pipetten und Messkolben auf den gewünschten Grad gebracht werden.

Zur Vermeidung von Störungen in der Zerstäubungsapparatur nach Gebrauch höherer Lösungskonzentrationen, ist jedesmaliges Ausspülen der Apparatur, insbesondere auch des Brenners, mit destilliertem Wasser nötig. Störungen durch Druckschwankungen sind durch Anbringen eines elektrischen Kontaktsystems am Quecksilbermanometer weitgehend vermeidbar, leicht erkennbar und ausgleichbar (vgl. II. Mitteilung).

Plattenfehler und Abweichungen vom linearen Arbeitsbereich, sowie die hierfür notwendigen Korrekturen durch Interpolation wurden im Text (II. Mitteilung) ausführlich behandelt.

Was leistet bei Beachtung aller dieser Kautelen die spektralphotometrische Mikroanalyse des Natriums im Blutserum? Hierfür einige Belege in Tabelle 5.

---

[1]) Z. physiol. Ch. **211**, 75. 1932.

Tabelle 5.

Analysen-Nr.	Serie I	Serie II	Serie III	Serie IV	Serie V	Serie VI	Mittelwert
13	337	—	—	—	—	—	337
18	322	—	—	—	—	—	322
23	318	—	—	—	—	—	318
27	325	—	—	—	—	—	325
30a	337	357	334	—	—	—	343
30b	339	351	333	—	—	—	341
31	338	361	329	—	—	—	343
90	330	328	344	365	335	350	343
92	302	307	—	—	—	—	305
129	335	335	—	—	—	—	335

Gesamtmittel = 331·2

Der Natriumgehalt des Blutserums bei gesunden Menschen schwankt nach dieser physikalischen Mikroanalyse zwischen 300 und 350 mg %, im Mittel liegt er bei 330 mg %. Berücksichtigt man die zahlreichen chemisch-analytischen Arbeiten zur Ermittelung des Natriumgehaltes im menschlichen Blutserum, so ist die Übereinstimmung der Werte unverkennbar, insofern als aus den vielen chemisch gefundenen Werten zwischen 280 und 350 mg % sich ebenfalls ein mittlerer Wert von 330 mg % ergibt[1]).

Es ist hier nicht der Ort, über die Bedeutung und die Erforschungsnotwendigkeit des Natriums als der wichtigsten anorganischen Base im Organismus zu sprechen. Wir glauben nur, durch Nutzbarmachung moderner physikalischer Forschungsergebnisse einen brauchbaren Beitrag zu ihrer Erforschung gegeben zu haben, indem wir eine exakte Mikromethode ausarbeiteten, welche z. B. die Anwendung kleinster Blutmengen wie bei der Blutkörperchenzählung für fortlaufende Serienuntersuchungen erst ermöglicht. Gegenüber etwaigen Bedenken einer gewissen Umständlichkeit unseres Analysenverfahrens durch die photographische Photometrierung der Spektrogramme bemerken wir, dass wir aus triftigen Gründen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht diskutiert werden können, die direkte Photometrierung unter Zuhilfenahme von Photozellen und Verstärkeranordnung vorerst für unsere Zwecke und insbesondere für kleinste Mengen Analysenmaterials noch nicht für ausreichend erachten.

[1]) Vgl. W. Heubner, Mineralbestandteile des Körpers, im Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie **16**/II, S. 1440ff. 1931.

Eine elektrochemische und röntgenographische Untersuchung von festen Thallium—Blei-Legierungen.

Von

Arne Ölander.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 2. 34.)

Das Elektrodenpotential von Thallium—Blei-Legierungen wurde bei erhöhter Temperatur gemessen. Das Zustandsdiagramm wurde verbessert und eine intermediäre Phase geordneter Atomverteilung gefunden. Präzisionsbestimmungen der Gitterkonstante der Legierungen wurden röntgenographisch ausgeführt.

Nach den Untersuchungen von Kurnakow und Puschin[1]) sowie Lewkonja[2]) löst festes Blei bis 75 Atomproz. Thallium. Bei etwa 63% Thallium haben diese Legierungen ein Schmelzpunktsmaximum, woraus Lewkonja den Schluss zog, dass es eine Verbindung Tl_2Pb gäbe, was Kurnakow aber verneint, besonders nachdem er zusammen mit Schemschuschny[3]) das elektrische Leitvermögen dieser Legierungen gemessen hatte. Die Messung der Elektrodenpotentiale dieser Legierungen gegen Thallium und deren Temperaturkoeffizienten wäre für das Aufklären dieser Verhältnisse sehr geeignet[4]).

Die Legierungen wurden aus Thallium-Kahlbaum und reinem Blei in evakuierten Röhren zusammengeschmolzen. Die Reguli — etwa 3 g — wurden, zwischen Papier gelegt, mit dem Hammer auf dem Amboss zu einer Platte von 1 mm Dicke ausgehämmert, die sodann mit der Schere in Streifen zerschnitten wurde. Ein paar solche Streifen wurden zu einer etwa 5 cm langen Elektrode zusammengelötet, die an einen Kupferdraht gelötet wurde. Vier solche Legierungselektroden und eine Thalliumelektrode wurden wie früher in einer Zelle angebracht[5]). Als Elektrolyt wurde das bei 233° schmelzende Gemisch $Na_{0\cdot46}K_{0\cdot54}OCO\cdot CH_3$, mit ein wenig Thalliumacetat versetzt, verwendet. Die Zelle war mit Stickstoff gefüllt und in dem loc. cit. beschriebenen Ofen angebracht.

---

[1]) Kurnakow und Puschin, Z. anorg. Ch. **52**, 435. 1907. [2]) Lewkonja, Z. anorg. Ch. **52**, 454. 1907. [3]) Kurnakow und Schemschuschny, Z. anorg. Ch. **64**, 149. 1909. [4]) Ölander, Z. physikal. Ch. (A) **165**, 65. 1933. [5]) Ölander, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 107. **1933** (Fig. 1). — In der vorliegenden Untersuchung kam jedoch keine flüssige Elektrode zur Verwendung.

Die Potentialmessung erfolgte mit einem Kompensationsapparat. Als Nullinstrument verwandte ich bei vorliegender Untersuchung eine Elektronenröhrenbrücke mit zwei Telefunken RE 074 d-Röhren und Galvanometer. Diese Anordnung bewährte sich sehr gut. — Die Temperatur wurde mit einem Platin—Platinrhodium-Element gemessen, das bei den Erstarrungspunkten von Zink, Cadmium und Zinn sowie dem Siedepunkt des Wassers geeicht wurde. Dabei war das Galvanometer allein als Nullinstrument verwendet. Die Korrekturen für Thermopotential, die den Hauptmessungen zuzufügen sind, waren niemals grösser als 0·05 Millivolt, und wurden nach dem Hauptversuch gemessen.

Die Temperatur betrug 245° bis 295°; meistens wurden 16 Messungen bei verschiedenen Temperaturen gemacht. Die mittlere Abweichung der Messpunkte von der Mittellinie war 0·2 bis 0·4 Millivolt.

Es wurde sogleich gefunden, dass bei den thalliumreicheren Legierungen starke Seigerungen die früheren Untersuchungen über dieses System entstellt haben. Deshalb wurden die Elektroden nicht gemessen ehe sie längere Zeit bei 260° bis 270° verweilt hatten. Nur bei Versuch 1 wurden die Messungen schon nach $4^1/_2$ Stunden für die Berechnung verwendet, sonst erst nach 15 Stunden, und bei den thalliumreicheren Elektroden sogar 40 Stunden nach dem Aufbau der Zelle.

Die eingetauchten Spitzen der Elektroden wurden folgendermassen analysiert: Etwa 100 mg Legierung wurde in einigen Tropfen heisser konzentrierter Schwefelsäure sulfatisiert. Nach Verdünnen mit starker Salzsäure und Erwärmen ging auch das Bleisulfat in Lösung. Die heisse Flüssigkeit wurde mit Kaliumbromat titriert bis zum Ausbleichen von einem Tropfen Methylorange. Dann ist alles Thalloion in Thalliion verwandelt. — 100 mg Blei verbrauchten etwa 0·05 cm^3 $^1/_{20}$ norm. Bromat; dies verursachte eine geringfügige Korrektion bei den bleireicheren Legierungen. — Das Thallium verbrauchte 99·7 % der berechneten Bromatmenge.

Die Potentiale und Temperaturkoeffizienten, sowie Aktivitäten a und Aktivitätskoeffizienten γ von Thallium bei 250° sind in der folgenden Tabelle enthalten.

In der Thalliumphase, wo keine Messungen ausgeführt sind, ist der Aktivitätskoeffizient wahrscheinlich nicht sehr von Eins verschieden; sie reicht somit bis etwa $964^0/_{00}$ Thallium. Das andere Ende des Zweiphasengebietes liegt bei etwa $925^0/_{00}$ Thallium, ein ganz anderes

Potential des Elementes Tl_{fest} | $(Na, K, Tl)OCO \cdot CH_3$ | $(Tl, Pb)_{\text{fest}}$.

Versuch	Atom-‰ Tl	E_{25^0} mV	$\frac{dE}{dT}$ µV : Grad	a	γ
	Zweiphasige	Legierungen.			
10	963	1·7	+23	0·963	
10	959	1·8	20	961	
12	949	1·5	17	967	
12	929	1·7	6	963	
	Mittelwert	1·7	16	964	
	Einphasige	Legierungen			
3	917	2·7	−12	0·942	1·027
9	908	2·8	3	940	1·035
4	898	5·2	21	891	0·992
9	893	5·7	16	881	987
4	880	7·2	13	852	968
3	870	8·7	24	824	947
4	832	12·4	31	759	912
9	802	14·4	25	726	905
4	788	17·2	27	683	867
12	768	17·8	24	674	878
2	757	20·7	35	632	835
9	734	23·6	25	592	807
2	699	27·9	25	538	770
1	647	34·9	12	461	713
6	636	37·4	7	436	686

Versuch	Atom-‰ Tl	E_{25^0} mV	$\frac{dE}{dT}$ µV : Grad	a	γ
1	601	42·7	0	0·357	0·651
6	588	42·0	+2	394	670
6	574	44·4	0	373	650
8	572	45·2	+12	367	642
10	565	47·4	4	349	618
10	562	47·1	8	351	625
1	548	46·4	3	357	651
8	537	47·9	17	345	642
6	533	48·4	17	342	642
8	531	49·6	14	333	627
5	511	53·3	22	306	599
11	488	53·9	15	302	619
5	444	62·9	32	248	559
5	438	63·6	36	244	557
11	424	62·5	22	250	590
11	386	66·4	36	229	593
11	381	67·6	40	223	585
5	356	72·1	63	202	567
7	305	83·0	72	1585	520
7	251	90·6	95	1340	534
7	212	97·4	128	1152	543
7	157	107·0	150	0931	593

Resultat als die Zustandsdiagramme von Kurnakow und Puschin sowie Lewkonja. Diese waren aber durch thermische Analyse hergeleitet, und was unter der Liquiduskurve liegt, kann durch Seigerungen entstellt sein. Auch die Untersuchungen über die Leitfähigkeit von Guertler und Schulze[1]) sind offenbar mit ungenügend getempertem Material ausgeführt.

Die Temperaturkoeffizienten sind in Fig. 1 graphisch dargestellt. Es ist sehr überraschend, dass diese Grösse keine monotone Funktion der Zusammensetzung ist, wie man erwarten würde, da keine Verbindung in diesem System bekannt war. Die Unregelmässigkeit liegt nicht bei der Zusammensetzung Tl_2Pb, wo Lewkonja die Verbindung annahm, sondern bei weniger als 20% Blei. Da die Kristallstruktur dieser Legierungen flächenzentriert kubisch ist — 4 Atome in der Elementarzelle — wird man annehmen, dass diese Erscheinung davon herrührt, dass die Atome des Kristallgitters geordnet sind, wenn die Zusammensetzung der Formel Tl_7Pb entspricht[2]).

---

[1]) Guertler und Schulze, Z. physikal. Ch. **104**, 269. 1923. [2]) Wir nehmen

Wir stellen uns vor, dass bei anderen Zusammensetzungen die überschüssigen Bleiatome Thalliumatome substituieren oder umgekehrt. Dann lässt sich der Temperaturkoeffizient theoretisch berechnen — bis auf eine nahe konstante Grösse — wie ich[1]) früher gezeigt habe, und zwar gilt für Thalliumgehalte grösser als der genannte

$$\frac{dE}{dT} = -198{\cdot}32 \cdot \frac{1}{8} \log (8\,n-7) + 43{\cdot}36\left[(1-n)\frac{d}{dn}+1\right]\int\limits_0^T \frac{\Delta c_p}{T}\,dT \quad \mu\text{V/Grad}$$

und für kleinere

$$\frac{dE}{dT} = 198{\cdot}32 \cdot \left[\frac{1}{8}\log\left(1-\frac{8\,n}{7}\right) - \log\frac{8\,n}{7}\right]$$

$$+\,43{\cdot}36\left[(1-n)\frac{d}{dn}+1\right]\int\limits_0^T \frac{\Delta c_p}{T}\,dT \quad \mu\text{V/Grad},$$

während für Gehalte nahe Tl_7Pb der Temperaturkoeffizient — statt in infinitum zu verlaufen — von dem einen zu dem anderen dieser Zweige übergeht.

Wird die von den spezifischen Wärmen abhängige Grösse $= -22$ μV/Grad gesetzt, ergibt die Berechnung einen Verlauf des Temperaturkoeffizienten, wie er in Fig. 1 zwischen 55 und 100% Thallium eingezeichnet ist. Wir sehen, dass die Neigung der theoretischen Kurve mit dem experimentellen Befund unterhalb 75% gut übereinstimmt, wonach die Messpunkte sich dem anderen Zweig nähern. Dies wird durch die bei der Zusammensetzung Tl_7Pb noch stattfindenden Unordnung bedingt, wie loc. cit. ausführlich auseinandergesetzt wurde.

Es wird also angenommen, dass bei mehr als 87·5% *Tl* $^7/_8$ aller Gitterpunkte mit Thallium besetzt sind, während die übrigen eine regellose Mischung von Blei und Thallium aufnehmen, und bei kleinerem Thalliumgehalt als der genannte jeder achte Gitterplatz lauter Bleiatome hat und über die anderen die zwei Atomsorten ganz nach Zufall verteilt sind. Nun kann man sich schwerlich denken, dass auch bei sehr kleinem Thalliumgehalt diese Atome sich nur über $^7/_8$ der Gitterplätze verteilen, während der achte verboten sein sollte. Dies würde bedeuten, dass nicht alle Bleiatome gleichwertig wären — was sehr unwahrscheinlich ist. Vielmehr wird man annehmen, dass bei kleinem Thalliumgehalt die Unordnung sich über alle Gitterplätze

an, dass die Elementarzelle der Überstruktur 8 kleine Elementarzellen, wie sie mit Röntgenstrahlen gemessen werden, umfasst. Die Gitterkonstante wird also verdoppelt.

[1]) Ölander, Z. physikal. Ch. (A) **165**, 65. 1933 (Gleichung 3 bis 4). In den Gleichungen 3b und 4b steht in vier Nennern *q*, soll sein: *p*.

erstreckt, und die Ordnung erst bei hinreichend grosser Thalliumbeimischung einsetzt, ganz wie die Verhältnisse beim Auflösen von Aluminium in Eisen (oberhalb 600°) liegen, wo die Legierung *FeAl* geordnet ist und die Ordnung bei 25% *Al* einsetzt, wie BRADLEY und JAY[1]) durch röntgenographische Untersuchung fanden.

In jenen Legierungen, wo keine Ordnung stattfindet, wird man erwarten, dass der Temperaturkoeffizient

$$\frac{dE}{dT} = -198\cdot32 \cdot \log n_{Tl} + 43\cdot36 \cdot \ldots \mu\text{V/Grad}$$

beträgt. Unterhalb 55% ist die Kurve in Fig. 1 gemäss dieser Formel gezeichnet (wobei der konstante Term $= -44$ μV/Grad gesetzt wurde). Der Unterschied zwischen dieser Kurve und der Verlängerung der früher berechneten ist kleiner als die Versuchsfehler, so dass man nicht entscheiden kann, ob diese oder jene gültig ist. — Die Messwerte sind bei kleinen Thalliumgehalten grösser als berechnet, was folgende Erklärung hat: In wässeriger Lösung ist das Normalpotential von Thallium nur etwa 0·2 Volt grösser als dasjenige von Blei; in geschmolzenem Salz dürfte wohl dieser Unterschied von derselben Grössenordnung sein. Somit werden die bleireicheren Legierungen Thallium ausfällen und die Oberflächenschicht der Elektrode wird zu reich an diesem Metall, weshalb das Potential zu klein ausfällt. Die Diffusion wirkt aber diesem Prozess entgegen; weil die Diffusion mit der Temperatur stark ansteigt, wird das Potential bei höherer Temperatur weniger erniedrigt als bei niederer Temperatur. Der Temperaturkoeffizient wird also zu gross ausfallen. Bei einigen Legierungen, die noch weniger Thallium enthielten als die in der Tabelle mitgeteilten, trat diese Erscheinung noch stärker zutage. Sie gaben keine reproduzierbaren Werte.

Die Überstruktur im Kristallgitter kann nicht auf röntgenographischem Wege nachgewiesen werden, weil Thallium und Blei nahezu dasselbe Streuvermögen für Röntgenstrahlen besitzen. Eine andere Möglichkeit, atomare Ordnung nachzuweisen, gibt das elektrische Leitungsvermögen, das bei einer solchen Zusammensetzung oft ein Maximum besitzt. Nun sind zwei Untersuchungen über die Leitfähigkeit dieser Legierungen veröffentlicht. Die eine von GUERTLER und SCHULZE[2]) ist offenbar mit wenig getempertem Material ausgeführt, denn die Resultate stimmen mit dem Zustandsdiagramm über-

[1]) BRADLEY und JAY, Pr. Roy. Soc. (A) **136**, 210. 1932. [2]) GUERTLER und SCHULZE, Z. physikal. Ch. **104**, 269. 1923.

ein, wie es durch thermische Analyse erhalten wird. Die Untersuchung von KURNAKOW und SCHEMSCHUSCHNY[1]) dagegen gibt ein anderes Resultat, dessen Erklärung auf Grund des thermischen Zustandsdiagrammes den Verfassern nicht gelang. Fig. 2 gibt die Leitfähigkeitswerte der genannten Verfasser bei 18°. Wir sehen, dass beim Auflösen von Blei in Thallium das Leitvermögen sinkt, und zwar bis zum Gehalt von 97% *Tl*. Dann kommt ein Zweiphasengebiet bis 95% *Tl*, wonach die Kurve stetig gekrümmt ist. In der Fortsetzung ist aber die Kurve nach unten konkav; normalerweise würde sie nach oben konkav sein, wie sie bei dem Bleiende der Figur ist. Diese Inflexion wird restlos erklärt, wenn man annimmt, dass die Legierung bei der Zusammensetzung Tl_7Pb geordnet ist, was das Leitvermögen erhöhen muss. Die Ordnung ist nicht vollkommen, einige Atome liegen fehlplaciert; dies bewirkt, dass keine Spitze der Kurve auftritt, sondern nur die nach unten gerichtete Konkavität.

Nachdem wir also in dieser Weise die Ordnung bei 87·5% *Tl* bestätigt finden, entsteht die Frage, wo die Grenze liegt zwischen der Verbindung Tl_7Pb mit substituierenden Bleiatomen und der Bleiphase mit gelöstem Thallium. Durch röntgenographische Strukturanalyse lässt sich die Antwort nicht finden, wie soeben bemerkt wurde.

Die Anlaufgeschwindigkeit dieser Legierungen in der Luft zeigt eine bemerkenswerte Veränderlichkeit mit der Zusammensetzung. Die thalliumreicheren Legierungen werden — nachdem sie mit Wasser gewaschen und geputzt sind — in wenigen Stunden schwarzgrau, während die bleireicheren mehrere Wochen hell bleiben. Die scharfe Resistenzgrenze liegt bei 54 bis 55 Atomproz. Thallium. Es ist dies keine Grenze der Art, wie sie z. B. beim Auflösen von Silber—Gold-Legierungen in Salpetersäure auftritt, denn wir werden sogleich zeigen, dass die Phasengrenze in der Tat bei 54·6% Thallium liegt. Die verschiedenen Anlaufsgeschwindigkeiten sind somit für die Phasen charakteristisch.

Man wird nämlich erwarten, dass die Veränderlichkeit des Atomvolumens mit der Zusammensetzung in diesen zwei Phasen etwas verschieden sein soll. Diese Grösse lässt sich mit Röntgenpulverphotogrammen messen, obwohl die vollständige Strukturanalyse nicht möglich ist, und zwar leichter und mit grösserer Genauigkeit als durch die Messung der spezifischen Gewichte. MACMILLAN und PAULING[2])

[1]) KURNAKOW u. SCHEMSCHUSCHNY, Z. anorg. Ch. **64**, 149. 1909. [2]) MACMILLAN und PAULING, J. Am. chem. Soc. **49**, 666. 1927.

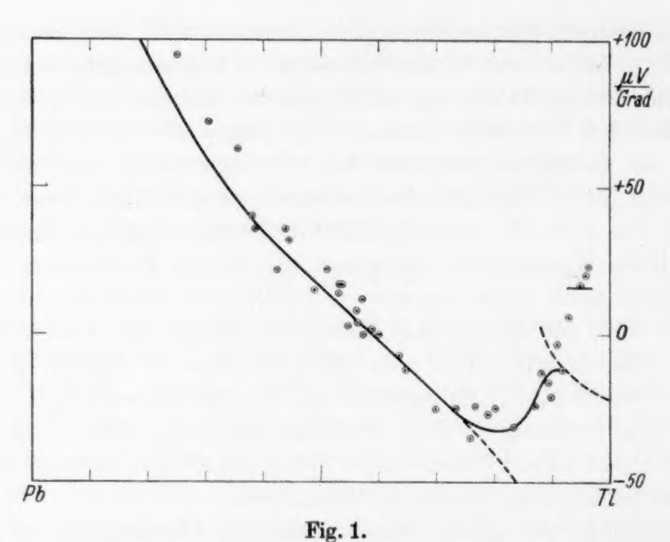


Fig. 1.
Temperaturkoeffizient des Elementes $Tl_{fest} \mid (Na, K, Tl)OCO \cdot CH_3 \mid (Tl, Pb)_{fest}$.

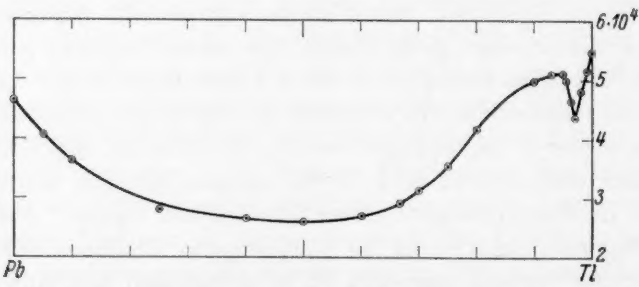


Fig. 2. Leitvermögen von *Pb*—*Tl*-Legierungen bei 18° nach KURNAKOW und SCHEMSCHUSCHNY.

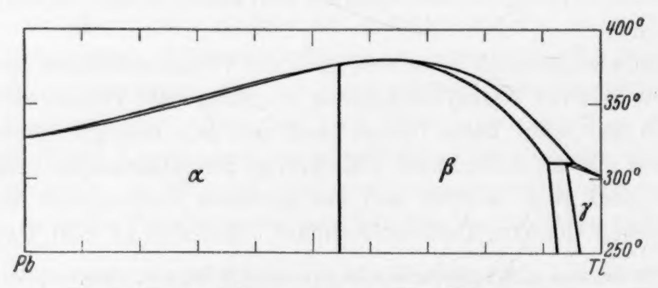


Fig. 3. Zustandsdiagramm von *Pb*—*Tl*-Legierungen.

haben eine ganze Reihe dieser Legierungen untersucht. Die Genauigkeit ihrer Bestimmungen war aber nicht hinreichend gross, um zu entscheiden, ob auf der Atomvolumenkurve irgendwelche Singularitäten sich befanden. Es war somit notwendig, die Untersuchung zu wiederholen mit gut getempertem Material und mit der grösseren Genauigkeit, wie sie mit den im hiesigen Institut verwendeten, von PHRAGMÉN konstruierten Kameras zu erzielen ist.

Legierungen wurden wieder zusammengeschmolzen und in evakuierten Quarzröhren 4 Tage lang bei 270° getempert. Nach dieser Homogenisierung wurden Feilspäne gefeilt, die in evakuierten Glasröhren 20 Minuten bei 250° rekristallisiert wurden. Ein Teil der Reguli wurde analysiert (siehe oben).

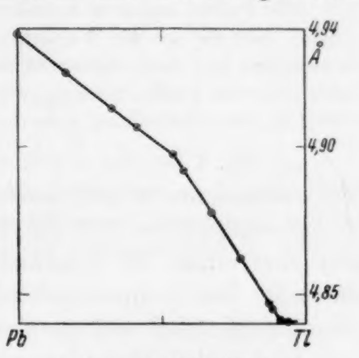


Fig. 4. Gitterkonstante von *Pb*—*Tl*-Legierungen.

Die Feilspäne wurden mit Chrom-*K*-Strahlung photographiert. Die folgenden zehn Linien wurden ausgemessen: K_{α_1} und K_{α_2} in den Ordnungen 311, 222 und 400, sowie K_{β_1} in den Ordnungen 222, 400, 331 und 420. Hieraus wurde die Kubuskante der Legierung berechnet, und zwar sind die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte auf die Länge der Kubuskante von chemisch reinem Natriumchlorid = 5·6280 Å bezogen. Die Genauigkeit beträgt einige Einheiten der letzten Stelle.

Atompromille Thallium	0	167	328	414	539	575
Gitterkonstante in Å	4·9382	9251	9129	9068	8974	8919
Atompromille Thallium	676	777	872	885	914	940
Gitterkonstante in Å	4·8775	8622	8468	8450	8411	8407

In den zwei letzten Photogrammen waren auch die Reflexe von der Thalliumphase zu sehen.

In Fig. 4 sind die Werte graphisch aufgetragen. Die zu den einphasigen Legierungen gehörigen Werte liegen auf zwei geraden Linien: im bleireichen Gebiet $a = 4·9380 - 0·0758\, n_{Tl}$ und im thalliumreicheren $a = 4·9794 - 0·1516\, n_{Tl}$, die sich bei $n_{Tl} = 0·546$ schneiden. Hieraus wird man den Schluss ziehen, dass jede Linie einer Phase entspricht und dass die Phasengrenze eben bei 546 $^0/_{00}$ Thallium liegt — das

Zweiphasengebiet ist wegen seiner kleinen Ausdehnung sehr schwierig nachzuweisen[1]).

Bei der Zusammensetzung Tl_7Pb ist die Kurve nicht merklich gekrümmt, wie man vielleicht erwartet hätte. — Die Neigung der Linie der geordneten Legierungen ist zufälligerweise genau doppelt so gross wie diejenige der ungeordneten.

Alle Proben waren in derselben Weise und gleichzeitig wärmebehandelt. Es scheint, dass die Art der Wärmebehandlung einen kleinen Einfluss auf die Gitterdimensionen hat, denn eine Probe von 487⁰/₀₀ *Tl*, die bei etwa 40⁰ höherer Temperatur behandelt wurde, hatte eine Gitterkonstante von 4·8988 Å statt der erwarteten 4·9011 Å, eine Abweichung ausserhalb der Fehlergrenzen.

In Fig. 3 ist das durch die vorliegende Untersuchung ergänzte Zustandsdiagramm aufgezeichnet. Die Neigungen der Grenzen des Zweiphasengebietes sind aus der Formel $dT/dn = -\Delta dE/dn : \Delta dE/dT$ errechnet, unter der Annahme, dass die γ-Phase eine ideale Lösung darstellt. Der Temperaturkoeffizient des Zweiphasengebietes ist aber ziemlich unsicher, und die Grenzen gehen vielleicht etwas steiler.

Auch sind die Messungen nicht genau genug, um eine zuverlässige Berechnung der Unordnungsgrade bei der Zusammensetzung Tl_7Pb zu erlauben, weshalb wir auf eine quantitative Auswertung verzichten wollen.

Zusammenfassung.

Das Potential des Elementes

$$Tl_{\text{fest}} \mid (Na, K, Tl)OCO \cdot CH_3 \mid (Tl, Pb)_{\text{fest}}$$

und dessen Temperaturkoeffizient wurden für 41 Legierungselektroden zwischen 245° und 295° gemessen.

Von elf Legierungen nebst reinem Blei wurden Röntgenpulverphotogramme aufgenommen.

Das Zustandsdiagramm wurde auf Grund dieser Messungen ergänzt. Zwischen 546 und 925⁰/₀₀ Thallium existiert eine intermediäre Phase, für welche die chemische Formel Tl_7Pb charakteristisch ist.

Diese Arbeit wurde durch materielle Unterstützung von Längmanska Kulturfonden sowie Nobelstiftelsen ermöglicht, wofür ich meinen verbindlichen Dank ausspreche.

[1]) Über eine andere Deutungsmöglichkeit — stetiger Übergang zwischen geordneter und ungeordneter Phase — siehe JETTE und GREINER, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. **1933**, Nr. 8, Iron and Steel Div., die eine analoge Erscheinung bei Fe_3Si ausführlich erörtern. Siehe auch BRADLEY und JAY, Pr. Roy. Soc. (A) **136**, 210. 1932, über Fe_3Al unterhalb 600°.

Stockholm, Institut für allgem. und anorgan. Chemie der Universität.

Über die Änderung der Lichtabsorption bei Hydrolyse- und Aggregationsvorgängen in alkalischen und sauren Lösungen amphoterer Oxydhydrate am Beispiel der Iso- und Heteropolyvanadatlösungen.

Von

K. F. Jahr und H. Witzmann.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 2. 34.)

Am Beispiel von Iso- und Heteropolyvanadatlösungen wird gezeigt, dass Hydrolyseprozesse, die von Aggregations- und Kondensationsvorgängen begleitet werden, in einer charakteristischen Änderung der Lichtabsorption der hydrolysierenden Lösungen zum Ausdruck kommen.

I. Zusammenhang und Ziel der vorliegenden Untersuchung.

Zahlreiche Untersuchungen von G. Jander[1]) und seinen Mitarbeitern haben gezeigt, dass der fortschreitenden Hydrolyse der Salze gewisser schwacher anorganischer Säuren und Basen, wie sie in den Lösungen dieser Verbindungen bei entsprechender Änderung der $[H^+]$ beobachtet wird, charakteristische Aggregationserscheinungen parallel gehen. Zwei oder mehr primäre Hydrolyseprodukte treten unter Wasseraustritt und unter Ausbildung von Sauerstoffbrücken zu einem grösseren Molekül zusammen.

So existiert in stark sauren Ferriperchloratlösungen[2]) die einfachmolekulare Verbindung $Fe(ClO_4)_3$, die bei Verringerung der $[H^+]$ zunächst in das primäre Hydrolyseprodukt $Fe(ClO_4)_2OH$ übergeht, das seinerseits mit einem gleichartigen Molekül in folgender Weise zusammentritt:

$$\begin{matrix}ClO_4 \\ ClO_4\end{matrix}\!\!>\!Fe-OH+HO-Fe\!<\!\!\begin{matrix}ClO_4 \\ ClO_4\end{matrix} \;\rightarrow\; \begin{matrix}ClO_4 \\ ClO_4\end{matrix}\!\!>\!Fe-O-Fe\!<\!\!\begin{matrix}ClO_4 \\ ClO_4\end{matrix} + H_2O.$$

Bei weiterer Verringerung der $[H^+]$ schreitet die Hydrolyse und damit auch die Kondensation mehr und mehr fort, es entstehen in der Lösung immer höher basische und höher molekulare Produkte vom Typus

$$\begin{matrix}ClO_4 \\ ClO_4\end{matrix}\!\!>\!Fe-O-\underset{\displaystyle ClO_4}{\underset{|}{Fe}}-O \cdots\cdots \underset{\displaystyle ClO_4}{\underset{|}{Fe}}-O-Fe\!<\!\!\begin{matrix}ClO_4 \\ ClO_4.\end{matrix}$$

[1]) G. Jander und Mitarbeiter, letzte (22.) Mitteilung: Z. anorg. Ch. **217**, 65. 1934. [2]) G. Jander und A. Winkel, Z. anorg. Ch. **193**, 1. 1930.

bis schliesslich in stärker alkalischen Lösungen Ferrioxydhydrate ausfallen. Auch schwache anorganische Säuren, die in stark alkalischen Lösungen einfachmolekular sind, können bei Steigerung der $[H^+]$ unter Wasseraustritt aggregieren. Im Gegensatz zu der mehr kontinuierlichen Art des Ablaufes der Hydrolyse- und Aggregationserscheinungen, wie wir sie in den Lösungen der Basen beobachten, verläuft die Hydrolyse und Aggregation der schwachen, mehrwertigen anorganischen Säuren gleichsam stufenweise. Innerhalb charakteristischer Bereiche der $[H^+]$ ist in den Lösungen immer nur ein und dasselbe, nach seiner Molekulargrösse wohldefinierte Hydrolyseprodukt beständig, und nur innerhalb bestimmter, enger Grenzen der $[H^+]$ erfolgt im Verlauf einer Kondensationsreaktion der Übergang dieses Hydrolyseproduktes in das nunmehr beständige, höher molekulare Anion (Isopolyanion). So aggregiert die in alkalischen Wolframatlösungen[1]) existierende Monowolframsäure bei einer Steigerung der $[H^+]$ über den Wert $\sim 10^{-6}$ hinaus vollständig zur Hexawolframsäure:

$$6\,(WO_4\cdot \mathrm{aq})^{2-} + 7\,H^+ \rightleftarrows (HW_6O_{21}\cdot \mathrm{aq})^{5-} + 3\,H_2O.$$

In stärker sauren Lösungen schreiten Hydrolyse und Aggregation auch hier weiter fort und führen zur Ausfällung von Wolframtrioxydhydraten.

Alle diese Kondensationsreaktionen sind nun begleitet von einer charakteristischen Änderung des Absorptionsvermögens[2]) der Lösungen für sichtbares und ultraviolettes Licht. Je höher molekular nämlich die in der Lösung beständigen Hydrolyseprodukte sind, um so flacher und ausgeglichener wird der Verlauf der Absorptionskurven, und um so mehr verschiebt sich der Beginn der Lichtabsorption nach den längeren Wellen hin. Saure Ferriperchloratlösungen z. B., die nahezu farblos sind, färben sich bei langsam abnehmender $[H^+]$ mehr und mehr dunkelbraun, und Chromatlösungen erfahren, entsprechend der Aggregation der Chromationen zu Polychromationen, bei steigender $[H^+]$ eine deutliche Vertiefung ihrer Farbe. Auch für das Gebiet des ultravioletten Lichtes konnte die Gültigkeit der mitgeteilten Regel an einer Reihe von Beispielen dargelegt werden, so z. B. an den Hydrolysevorgängen in Molybdat- und Wolframatlösungen[3]).

---

[1]) K. F. Jahr und H. Witzmann, Z. anorg. Ch. **208**, 145. 1932. [2]) G. Jander und Mitarbeiter, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 197. 1929. Z. anorg. Ch. **193**, 7. 1930.
[3]) G. Jander und Mitarbeiter, Z. anorg. Ch. **180**, 129. 1929; **194**, 383. 1930.

In mehreren Veröffentlichungen konnten G. JANDER und Mitarbeiter[1]) nun auch die Hydrolyse- und Kondensationsprozesse aufklären, die sich in Alkalivanadatlösungen abspielen, deren $[H^+]$ schrittweise erhöht wird. Hauptsächlich durch Molekulargewichtsbestimmungen nach der Diffusionsmethode, aber auch durch eine grosse Zahl anderer Untersuchungen, konnte nachgewiesen werden, dass in solchen Lösungen nacheinander eine farblose Mono-, Di- und Tetra- und eine orangerote Pentavanadinsäure auftreten. Die Umwandlung der Mono- in die Di-, und der Di- in die Tetravanadinsäure erfolgt durch einfache Molekülverdoppelung unter Wasseraustritt. Der Übergang der Tetra- in die Pentavanadinsäure ist dagegen weitaus komplizierter. Beim Ansäuern einer Tetravanadatlösung lässt sich nämlich minutenlang eine Tiefdunkelrotfärbung der Lösung beobachten, die bald verblasst und in die hellorangerote Farbe der Pentavanadationen übergeht. Diese tiefdunkelrote Farbe kommt der intermediär auftretenden, durch Zusammenschluss zweier Tetravanadationen entstehenden Oktovanadinsäure zu, die aber nicht beständig ist, sondern hydrolytisch zur Pentavanadinsäure abgebaut wird. Enthält dagegen die Tetravanadatlösung ein sekundäres Phosphat in äquimolekularer Menge, so bleibt die beim Ansäuern auftretende dunkelrote Farbe bestehen: Die Oktovanadinsäure wird durch Zusammenschluss mit der Phosphorsäure zu komplexen x-Phosphorsäure-y-oktovanadinsäuren, also unter Bildung typischer Heteropolysäuren, stabilisiert. Die Pentavanadinsäure unterscheidet sich von der Okto-, Tetra- und Divanadinsäure in charakteristischer Weise durch ihre verhältnismässig grosse Widerstandsfähigkeit gegenüber Hydroxylionen: Während der Übergang der Okto- in die Tetra-, der Tetra- in die Di- und der Di- in die Monovanadinsäure unter der Einwirkung überschüssiger Alkalilauge augenblicklich erfolgt, wird eine Pentavanadatlösung unter den gleichen Bedingungen nur äusserst langsam angegriffen.

Man kann nun erwarten, dass allen diesen in Alkalivanadatlösungen verschiedener $[H^+]$ (zum Teil in Gegenwart von Phosphationen) nachgewiesenen definierten Verbindungen eigene, charakteristische Absorptionsspektren zukommen, die sich entsprechend der mitgeteilten Regelmässigkeit voneinander unterscheiden.

---

[1]) G. JANDER und K. F. JAHR, Z. anorg. Ch. **211**, 49. 1933; **212**, 1. 1933. G. JANDER, K. F. JAHR und H. WITZMANN, Z. anorg. Ch. **217**, 63. 1934.

Tatsächlich konnten G. Jander und Th. Aden[1]) schon in einer früheren Veröffentlichung die Lichtabsorptionskurven einiger Kaliumvanadatlösungen verschiedener $[H^+]$ bekanntgeben, aus denen unzweifelhaft die Existenz mehrerer Isopolyvanadationen verschiedener Molekulargrösse gefolgert werden musste. Wir wiederholten jedoch neuerdings, gestützt auf unsere nunmehr exaktere Kenntnis des Systems der Isopolyvanadinsäuren, diese Messungen und ergänzten sie durch die Aufnahme des Absorptionsspektrums der Oktovanadinsäure. In beiden Fällen beschränkten wir uns im wesentlichen auf Messungen im Ultraviolett.

II. Die Messungen und ihr Ergebnis.

Zu den Messungen dienten zunächst vier Natriumorthovanadatlösungen, deren erste (I) noch 1 norm. an Natronlauge war, während die zweite (II) 1·3, die dritte (III) 2·1 und die vierte (IV) 2·7 Mole Perchlorsäure pro Mol Na_3VO_4 enthielten. In diesen Lösungen existieren vorwiegend Mono- (I), Di- (II), Tetra- (III) und Pentavanadationen (IV) als jeweils beständige Anionenarten. Das geht aus den Messungen der Wasserstoffionen-Konzentration hervor, die an derartig verdünnten Vanadatlösungen durchgeführt wurden; die kolorimetrisch gemessenen Werte der $[H^+]$ wurden in Abhängigkeit von den zugesetzten Säuremengen aufgetragen, und die resultierende unstete Kurve in gleicher Weise ausgewertet, wie das für konzentriertere Natriumvanadatlösungen bereits früher[2]) ausführlich dargelegt wurde.

Die fünfte Lösung (V) war $2{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ mol. an Natriummetavanadat ($NaVO_3$), hatte die gleiche Konzentration an Dinatriumphosphat und war $6{\cdot}75 \cdot 10^{-4}$ mol. an Perchlorsäure; diese Perchlorsäuremenge ist 90 Molproz. des ursprünglich an die Vanadinsäure und die Phosphorsäure gebundenen Natriums äquivalent. In derartigen Lösungen existieren vorwiegend Oktovanadinsäureionen.

Zur praktischen Durchführung der Lichtabsorptionsmessungen benutzten wir die gleiche Apparatur und Arbeitsweise, die wir bereits früher[3]) ausführlich beschrieben haben. Als Lösungsmittel diente zur Aufnahme der Kurven II, III, IV und V eine einmolare Natriumperchloratlösung, während für Lösung I eine einmolare Natronlauge gewählt wurde. Tabelle 1 gibt die Logarithmen für die molaren

[1]) G. Jander und Th. Aden, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 197. 1929. [2]) G. Jander und K. F. Jahr, Z. anorg. Ch. **212**, 13. 1933. [3]) G. Jander und Th. Aden, loc. cit.

Extinktionskonstanten wieder, die bei den Messungen des optischen Absorptionsvermögens erhalten wurden.

Tabelle 1.

I. Monovanadat		II. Divanadat		III. Tetravanadat		IV. Pentavanadat		V. Oktovanadat	
log K	λ in mμ	log K	λ in mμ	log K	λ in mμ	log K	λ in mμ	log K	λ in mμ
2·50	330	2·50	338	2·50	344	2·50	380	1·38	552
2·60	323	2·64	322	2·70	322	2·60	360	1·50	538
2·69	311	2·80	318	2·80	312	2·70	345	1·58	534
2·82	307	2·94	314	3·00	302	2·80	318	1·98	480
2·90	306	3·10	301	3·10	293	2·90	308	2·38	439
3·00	304	3·18	289	3·20	275	3·00	303	2·50	427
3·30	298	3·30	278	3·30	368	3·10	297	2·58	410
3·35	295	3·40	261	3·40	254	3·20	280	2·68	397
3·40	293; 241	3·45	252	3·45	244	3·30	273	2·98	348
3·45	293; 248; 240					3·35	270	3·13	308
3·50	291; 250; 239					3·40	250	3·28	300
3·55	291; 251; 236							3·50	266
3·66	288; 254								
3·70	285; 257								
3·75	283; 259								
3·80	277; 262·5								
3·85	268								

Durch Fig. 1 werden diese Messungen graphisch dargestellt. Der Verlauf der einzelnen Kurven lässt sich folgendermassen charakterisieren.

Die Lichtabsorption der Monovanadationen (Kurve I) beginnt innerhalb des untersuchten Bereiches der Wellenlängen bei 330 mμ. Die Kurve erreicht nach zunächst langsamem, dann sehr steilem Anstieg bei etwa 270 mμ ein hohes Maximum, sinkt ab, um bei etwa 245 mμ ein Minimum zu durchlaufen, und steigt dann wieder empor.

Schon die Vereinigung zweier Monovanadationen zur Divanadinsäure, deren Absorptionsbild durch Kurve II wiedergegeben wird, führt zu einer starken Änderung der Lichtabsorption: Der Beginn der Absorptionskurve liegt bei $\lambda = 338$ mμ, ist also nach den längeren Wellen hin verschoben. Die im Absorptionsbild der Monovanadinsäure so stark ausgeprägten Maxima und Minima sind völlig verschwunden, und die ganze Kurve verläuft nach anfänglich steilem Anstieg erheblich flacher als im Fall der Monovanadinsäure, während gleichzeitig eine Verschiebung des Maximums der Lichtabsorption nach den kürzeren Wellenlängen hin zu beobachten ist. Die Mono- und Divanadatkurve schneiden einander in einem Punkt,

dessen Lage die Koordinaten $\lambda = 303$ mμ und Logarithmus $K = 3{\cdot}08$ bestimmen.

Die weitere Molekülverdoppelung, die zur Entstehung der Tetravanadationen führt, kommt in Kurve III dadurch zum Ausdruck, dass der Absorptionsbeginn abermals ein wenig zum Rot hin verschoben ist ($\lambda = 344$ mμ), und dass die Kurve noch flacher verläuft als im Fall der Divanadinsäure, die sie infolgedessen schon bei Logarithmus $K = 2{\cdot}72$ und $\lambda = 319$ mμ schneidet. Von diesem Punkt an verläuft die Absorptionskurve der Tetravanadinsäure dauernd unterhalb derjenigen der Divanadinsäure, so dass auch ihr Schnittpunkt mit Kurve I, dem Absorptionsbild der Monovanadationen, bei log $K = 2{\cdot}95$

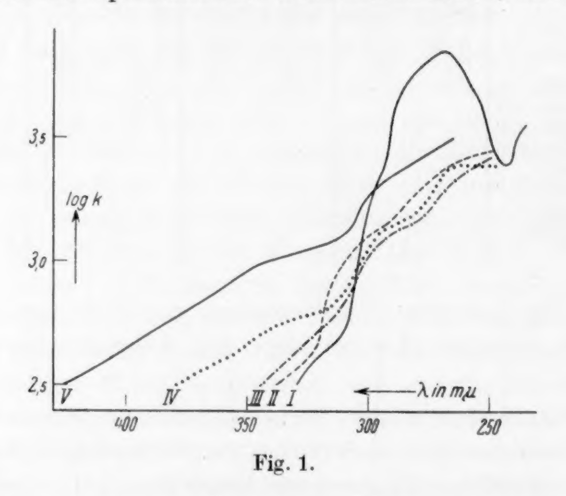


Fig. 1.

und $\lambda = 305$ mμ unterhalb des Schnittpunktes der Kurven I und II liegt. Im ganzen scheint aber die Änderung der Lichtabsorption beim Übergang der Divanadinsäure in die Tetravanadinsäure geringfügiger zu sein als bei dem Zusammentritt der Monovanadationen zu den Ionen der Divanadinsäure.

Eine erhebliche Änderung des Absorptionsbildes bewirkt dagegen die Entstehung der Pentavanadinsäure (Kurve IV). Der Beginn der Absorption ist hier bis ins sichtbare Gebiet hinein verschoben, und die Lösung ist schwach gelb gefärbt; demnach beginnt die Absorption auch im hier untersuchten Ultraviolett erst bei $\lambda = 380$ mμ für log $K = 2{\cdot}5$. Kurve IV verläuft zunächst ganz flach, schneidet die Divanadatkurve (II) bei $\lambda = 320$ mμ (log $K = 2{\cdot}8$), steigt etwas steiler an, schneidet die Monovanadatkurve (I) bei $\lambda = 304$ mμ (log $2{\cdot}99$) und

verläuft nun nicht, wie eigentlich zu erwarten wäre, unterhalb der Tetravanadatkurve, sondern zwischen dieser und der Absorptionskurve des Divanadations. Bei $\lambda = 268$ mμ (log $K = 3\cdot36$) berührt die Kurve der Pentavanadinsäure diejenige der Divanadinsäure und schneidet schliesslich die Tetravanadatkurve bei $\lambda = 256$ mμ und log $K = 3\cdot39$.

Am weitesten zum Rot hin verschoben ist natürlich der Absorptionsbeginn der Oktovanadinsäure (Kurve V). Die Lösung ist schwach braun gefärbt. In dem hier untersuchten Wellenbereich beginnt demnach die Absorption erst bei $\lambda = 552$ mμ für log $K = 1\cdot38$ und bei $\lambda = 427$ mμ für log $K = 2\cdot5$. Die Kurve steigt ganz flach und gleichmässig an, um sich etwa von $\lambda = 305$ mμ an ein wenig steiler zu erheben. Bei $\lambda = 294$ mμ (log $K = 3\cdot35$) schneidet die Absorptionskurve der Oktovanadinsäure diejenige der Monovanadinsäure und verläuft dann wieder flacher. Mit den Absorptionskurven der Di-, Tetra- und Pentavanadinsäure (II, III und IV) verbindet diejenige der Oktovanadinsäure kein gemeinsamer Punkt.

Der Verlauf der Absorptionskurven der untersuchten Natriumvanadatlösungen beweist zunächst mit voller Sicherheit die gesonderte Existenz von fünf verschiedenen Vanadinsäuren. Dass in den sauren Lösungen, deren Absorptionsvermögen durch die Kurven IV und V dargestellt wird, zwei verschiedene Molekülarten vorliegen, ist ohne weiteres an ihrem Farbunterschied zu erkennen; beide Lösungen absorbieren ja schon im sichtbaren Teil des Spektrums verschieden. Wichtig ist dagegen, dass der Verlauf der Absorptionskurven für die farblosen Lösungen I, II und III darauf hinweist, dass hier ebenfalls drei verschiedene Verbindungstypen vorliegen. Würden nämlich die drei farblosen Lösungen etwa nur zwei Vanadinsäuren enthalten, die derart miteinander im Gleichgewicht stehen, dass ihre gesamte, molare Konzentration zwar die gleiche ist, während ihre Einzelkonzentrationen voneinander abweichen, so müssten die Absorptionskurven I, II und III alle durch den gleichen Schnittpunkt gehen, um den herum sie gleichsam gedreht erscheinen würden[1]). Typische Beispiele für derartige Fälle bieten Farbstofflösungen, in denen zwei verschieden absorbierende Indikatorformen miteinander im Gleichgewicht stehen, und Lichtabsorptionsmessungen sind daher häufig zum Nachweis von Isomeriegleichgewichten herangezogen worden. Liegen dagegen, wie im

[1]) Vgl. F. WEIGERT, Optische Methoden der Chemie. Leipzig 1927.

Fall der Lösungen I, II und III die Schnittpunkte der Extinktionskurven bei verschiedenen Wellenlängen, so kann daraus der sichere Schluss gezogen werden, dass mehr als zwei Stoffe zugegen sein müssen. Die in Fig. 1 dargestellten Absorptionskurven gehören also nicht Ionengemischen, sondern jedesmal vorwiegend nur einer Ionenart zu.

Darüber hinaus muss aus Lage und Gestalt der mitgeteilten Extinktionskurven geschlossen werden, dass sie eine mit der $[H^+]$, also von Lösung I bis V, fortschreitende Aggregation zum Ausdruck bringen. Denn die Änderung der Lichtabsorption entspricht hier durchaus der eingangs besprochenen Regel. Das optische Verhalten der Vanadat- und Polyvanadatlösungen steht also durchaus in Einklang mit allen unseren Vorstellungen über den Ablauf der Hydrolyse- und Kondensationsprozesse im System der Iso- und Heteropolyvanadinsäuren, wie wir sie auf Grund der Ergebnisse unserer bereits veröffentlichten Untersuchungen gewonnen haben, und bietet einen neuen eindrucksvollen Beweis für die Gültigkeit der Regel, dass Kondensationsreaktionen, die in Begleitung von Hydrolyseprozessen auftreten, in einer Verschiebung des Absorptionsbeginnes nach den längeren Wellen hin und in einer Abflachung etwa vorhandener Maxima und Minima zum Ausdruck kommen.

Berlin-Dahlem und Göttingen, im Februar 1934.

Beiträge zur potentiometrischen Bestimmung von Schwermetallionen mit Natriumsulfid.

Von

W. Hiltner und W. Grundmann.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 2. 34.)

Es wird versucht, bei schneller Durchführung der Titration den Adsorptionsfehler der Bestimmung von Schwermetallionen mit Natriumsulfid so weit zu verringern, dass auch eine Bestimmung mehrerer Bestandteile nebeneinander entsprechend den Löslichkeitsprodukten ihrer Sulfide möglich wird. Mit Hilfe der Silbersulfidelektrode und eines Röhrenpotentiometers gelingt die Bestimmung von *Ag, Cu, Cd*, von *Ag, Cu, Pb* und von *Ag, Cu, Zn* nebeneinander. Die Sulfide bilden also keine festen Lösungen, sondern fallen nacheinander aus.

Die potentiometrische Bestimmung von Schwermetallionen mit Natriumsulfid ist an einer Reihe von Schwermetallsalzen von Pinkhof[1]) durchgeführt und ausführlich beschrieben worden. Als Indikatorelektrode benutzte Pinkhof eine Quecksilberelektrode in Gegenwart von Quecksilbersulfid. Das Quecksilbersulfid wurde in die zu untersuchende Lösung hineingegeben oder bildete sich unter dem Einfluss des Luftsauerstoffes zusammen mit den Sulfidionen der Lösung selbst. Nach dem Massenwirkungsgesetz steht das Potential dieser Quecksilberelektrode zur Konzentration der Lösung an Schwermetallionen in gesetzmässiger Beziehung. Dies kann durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

$$Hg \,|\, Hg^{2+} \,|\, HgS \,|\, S^{2-} \,|\, MeS \,|\, Me^{2+}.$$

Pinkhof kam bei seinen Arbeiten zu dem Ergebnis, dass die genaue Bestimmung der Schwermetallionen mit Sulfid daran scheitert, dass die Sulfide im starken Masse überschüssige Sulfidionen adsorbieren und dadurch deren elektromotorische Wirksamkeit herabsetzen. Die Folge davon ist, dass alle Titrationen mit einem mehr oder weniger grossen Adsorptionsfehler behaftet sind. Dieser scheint allein beim Zink so gering zu sein, dass hier eine genaue Bestimmung möglich ist. Die Erwartung, dass entsprechend den verschiedenen Löslichkeitsprodukten der Schwermetallsulfide eine Bestimmung mehrerer Bestand-

[1]) Pinkhof, Diss., Amsterdam 1919. Over de toepassing der elektrometrische titraties.

teile nebeneinander gelingen würde, traf nicht zu. Ein Potentialsprung trat erst dann auf, nachdem alle Schwermetallionen als Sulfide ausgefällt waren. Auch hier war das Ergebnis durch den Adsorptionsfehler, und zwar durch den des zuletzt fallenden Sulfides entstellt. Nur in Gegenwart von Zink erhielt man die Summe genau. Die Feststellung, dass die Sulfide nicht nacheinander, sondern zusammen ausfallen, erklärte man damit, dass die Sulfide wahrscheinlich feste Lösungen bilden[1]). Aus den Versuchen ging jedoch ebenfalls hervor, dass die Adsorption erst dann einsetzt, wenn alle Sulfide ausgefallen sind.

Es erschien nun als möglich, dass der Adsorptionsfehler auf ein geringes und erträgliches Mass herabgemindert werden könnte, wenn die Titration möglichst schnell durchgeführt wird. Dann wäre zu erwarten, dass damit nicht nur eine genaue Bestimmung einzelner Schwermetalle mit Natriumsulfid, sondern vielleicht auch die Bestimmung mehrerer Bestandteile nebeneinander gelingen könnte, wenn der Grund für das Ausbleiben von „Zwischensprüngen" darin liegt, dass die Potentialsprünge durch die Adsorption von Sulfidionen stark verflacht und damit unkenntlich werden.

Die Versuchsanordnung.

Für eine möglichst schnelle Durchführung der potentiometrischen Titration ist das Kompensationsverfahren nicht geeignet. Wir haben daher ein Röhrenpotentiometer[2]) verwendet. Hiermit konnten die Potentialveränderungen im Verlaufe der Titrationen sofort und direkt an einem Zeiger-Milliamperemeter abgelesen werden. Die Gefahr einer Polarisation der Elektroden ist dabei praktisch ausgeschaltet.

Als Indikatorelektrode diente die Silbersulfidelektrode[3]). Ein Platindraht von etwa 1 cm Länge und 0·8 bis 1 mm Stärke, der an einem Kupferdraht mit Silberlot angelötet und in ein Glasrohr eingeschmolzen ist, wird zunächst in einer Lösung von Kaliumsilbercyanid bei einer Stromstärke von 2 bis 3 mA unter Verwendung einer Platinanode galvanisch versilbert. Diese Silberelektrode, deren Oberfläche vollkommen glatt und gleichmässig sein muss, wird nun in eine verdünnte Lösung von Natriumsulfid in Wasser eingetaucht und mit einer Kathode aus Platin und einer Stromstärke von 5 bis 6 mA elektrolysiert. Die Elektrolysendauer soll nicht länger als 5 Minuten sein, da eine zu dicke Sulfidschicht die exakte Arbeitsweise

---

[1]) Vgl. E. Müller, Elektrometrische Massanalyse 1932, S. 140. [2]) W. Hiltner, Chem. Fabr. **6**, 111. 1933. [3]) W. Hiltner, Z. anal. Ch. **95**, 37. 1933.

der Elektrode beeinflussen kann. Die Elektrode spricht dann nicht mehr so scharf an.

Als Vergleichselektrode diente eine stabilisierte Silberelektrode. Ein Glasrohr, in welches im oberen Drittel ein mit $AgCl$ bedeckter Silberdraht eintaucht in eine Lösung von KCl, war in den übrigen zwei Dritteln mit Agar-Agar, das KCl oder K_2SO_4 als Elektrolyte enthält, gefüllt. Das mit Agar-Agar gefüllte Glasrohr, das unten bis auf eine kapillare Öffnung zugeschmolzen wurde, war mit dem die KCl-Lösung enthaltenden Rohr durch ein Stück Gummischlauch starr verbunden. — Die Indikator- und Vergleichselektrode wurden gemeinsam an dem aus einem Glasstab U-förmig gebogenen Halter mit kleinen Gummiringen befestigt und gemeinsam in die zu untersuchende Lösung eingetaucht (Fig. 1). Diese Anordnung ist ausserordentlich handlich und hat sich bei vielen Analysen bestens bewährt. Von den Klemmschrauben des Elektrodenpaares führt ein Stück zweiaderige Kabelschnur zum Röhrenpotentiometer. Die Durchmischung der Lösung erfolgte durch Schütteln mit der Hand.

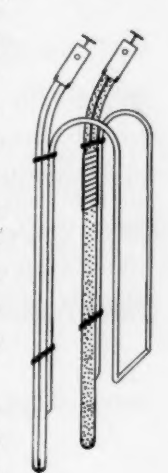


Fig. 1.

Für die Herstellung der etwas über 0·1 norm. Natriumsulfidlösung wurde ein Präparat verwendet, das nach der Vorschrift von H. Böttger[1]) hergestellt war und unter Alkohol aufbewahrt wurde. Die Titerstellung erfolgte zunächst mit 0·1 norm. Jodlösung und Stärke als Indikator. Es sei vorweggenommen, dass sie später gegen 0·1 norm. Silbernitratlösung potentiometrisch erfolgte. Beide Methoden ergeben genau übereinstimmende Werte.

Versuche.

Mit der beschriebenen Versuchsanordnung und der 0·1 norm. Na_2S-Lösung wurden nun zunächst potentiometrische Bestimmungen in reinen Lösungen folgender Metallsalze ausgeführt: $AgNO_3$, $CuSO_4$, $Cu(OOCCH_3)_2$, $CdSO_4$, $ZnSO_4$, $Zn(OOCCH_3)_2$, $Pb(OOCCH_3)_2$, $Bi_2(SO_4)_3$, $CoSO_4$, $NiSO_4$, $MnSO_4$, sowie von Natriumarsenit und Brechweinstein. Ein Teil der damit erzielten Ergebnisse ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Der Äquivalenzpunkt bei diesen Titrationen war dann erreicht, wenn die Änderung des Potentials pro Tropfen zugesetzter Na_2S-Lösung am grössten war.

[1]) H. Böttger, Lieb. Ann. **223**, 335. 1884.

Tabelle 1.

Bestimmung von:	in:	cm^3 0·1 norm. Na_2S-Lösung	log Titer	gef.	enth.
Ag^+	$AgNO_3$ . . .	20·5	05698	0·2521	0·2520 g
		21·8	13845	0·3232	0·3237 ,,
		21·9	13845	0·3247	0·3237 ,,
		21·85	13845	0·3239	0·3237 ,,
Cu^{2+}	$CuSO_4$. . . .	4·7	01325	0·0154	0·0153 ,,
		4·7	01325	0·0154	0·0153 ,,
		18·7	01325	0·0612	0·0614 ,,
		18·8	01325	0·0614	0·0614 ,,
Cu^{2+}	$Cu(OOCCH_3)_2$	5·4	30407	0·0346	0·0345 ,,
		10·8	30407	0·0692	0·0690 ,,
Zn^{2+}	$ZnSO_4$. . . .	5·1	97114	0·0156	0·0157 ,,
		4·7	01325	0·0159	0·0157 ,,
		20·5	97114	0·0627	0·0628 ,,
		18·6	01325	0·0627	0·0628 ,,
Zn^{2+}	$Zn(OOCCH_3)_2$	7·4	14572	0·0338	0·0337 ,,
		11·4	25535	0·0672	0·0674 ,,
Cd^{2+}	$CdSO_4$. . . .	6·2	20139	0·0554	0·0552 ,,
		6·2	20139	0·0554	0·0552 ,,
		12·4	20139	0·1108	0·1104 ,,
		10·4	27503	0·1102	0·1104 ,,
Pb^{2+}	$Pb(OOCCH_3)_2$	5·5	27503	0·1071	0·1040 ,,
		5·5	27503	0·1071	0·1040 ,,
		7·6	12506	0·1066	0·1040 ,,
		10·9	27503	0·2120	0·2080 ,,
Bi^{3+}	$Bi_2(SO_4)_3$ . .	7·75	30407	0·1088	0·0968 ,,
		7·70	30407	0·1080	0·0968 ,,
		7·80	30407	0·1094	0·0968 ,,
		15·5	30407	0·2175	0·1935 ,,
Co^{2+}	$CoSO_4$. . . .	4·75	10005	0·0169	0·0158 ,,
		9·5	10005	0·0338	0·0316 ,,
		9·4	10005	0·0334	0·0316 ,,
		18·2	10005	0·0675	0·0632 ,,

Die Lösungen von Nickelsulfat, Mangansulfat und Natriumarsenit, liessen sich überhaupt nicht titrieren. Man erhält vielmehr schon bei Zugabe der ersten Tropfen einen Potentialsprung, der erst nach längerer Zeit zurückgeht, da offenbar die quantitative Bildung der Sulfide zu langsam erfolgt. Arsen fällt bekanntlich nur in stark saurer Lösung. Versucht man aber in stark saurer Lösung zu titrieren, so entweicht stets Schwefelwasserstoff, so dass man schon aus diesem Grunde einen grossen Mehrverbrauch an Natriumsulfid hat. Daher wurde auch davon abgesehen, die Bestimmung anderer Schwermetallionen in saurer Lösung durchzuführen.

Die Antimontitration wurde in einer Lösung von Brechweinstein vorgenommen. Diese erhielt noch einen Zusatz von Natriumtartrat und wurde mit Methylrot als Indikator schwach sauer gemacht. Ein Geruch nach Schwefelwasserstoff konnte bei der Titration dieser nur schwach

sauren Lösung mit Natriumsulfid nicht wahrgenommen werden. Das Antimonsulfid fällt gut aus, und man erhält am Schluss einen grossen Potentialsprung. Dieser liegt aber nicht an der richtigen Stelle, wie aus Tabelle 2 hervorgeht.

Tabelle 2.

cm³ 0·1 norm. Na_2S-Lösung	log Titer	*Sb* gef.	*Sb* enth.
9·2	27503	0·0707	0·0640 g
9·2	27503	0·0707	0·0640 „
9·3	27503	0·0715	0·0640 „
9·3	27503	0·0715	0·0640 „

Aus den in der Tabelle 1 enthaltenen Ergebnissen geht hervor, dass neben der quantitativen Bestimmung von Zink auch die von Silber, Kupfer und Cadmium potentiometrisch mit Natriumsulfid möglich ist. *Ni*, *Mn* und *As* lassen sich nicht titrieren. Beim Blei, Wismut, Kobalt und Antimon erhält man zwar einen Potentialsprung. Dieser tritt jedoch zu spät auf, da diese Sulfide offenbar sehr stark Sulfidionen adsorbieren. Dieser Adsorptionsfehler beträgt selbst bei schneller Titration bis zu 12% (Tabelle 3).

Tabelle 3. Adsorptionsfehler.

Pb:	gef.	0·1071	enth.	0·1040 g	Fehler:	+ 2·9%
Bi:	„	0·1088	„	0·0968 „	„	+ 12%
Co:	„	0·0338	„	0·0316 „	„	+ 6·9%
Sb:	„	0·0707	„	0·0640 „	„	+ 10%

Bei der Titration von Silber, Kupfer, Cadmium und Zink mit Natriumsulfid setzt man zweckmässig Natriumacetat hinzu. Man vermeidet

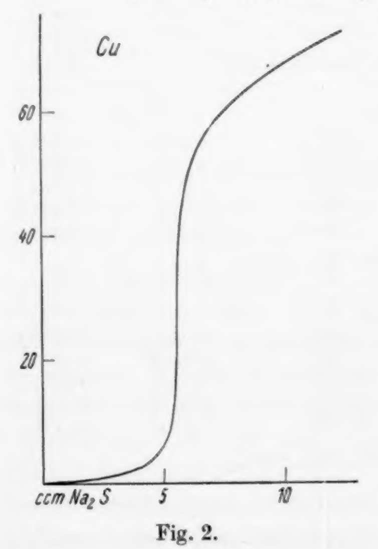


Fig. 2.

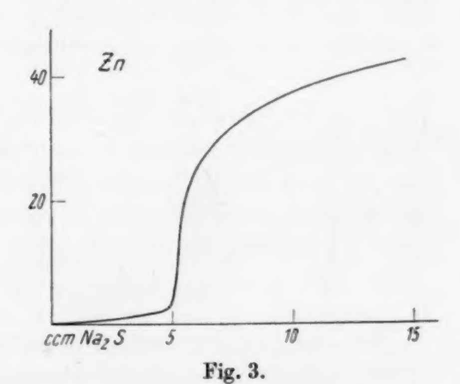


Fig. 3.

dadurch die Bildung kolloidaler Lösungen. Der Potentialverlauf bei einer Titration von Kupfer ist in Fig. 2, der einer von Zink in Fig. 3 wiedergegeben.

Wir untersuchten nun den Potentialverlauf bei der Titration von Lösungen, die mehrere der einzeln bestimmten Schwermetallionen enthielten. Nach den Löslichkeitsprodukten müssten bei der Titration Zwischensprünge auftreten, wenn die Sulfide nacheinander ausfallen. Zunächst wurde versucht, Silber in Gegenwart je einer dieser Ionenarten zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 auszugsweise wiedergegeben.

Tabelle 4.

cm³ 0·1 norm. Na_2S-Lösung I	II	log Titer	*Ag* gef.	*Ag* enth.	*Cu* gef.	*Cu* enth.
Silber + Kupfer.						
3·7	6·0	21351	0·0651	0·0650	0·0312	0·0308 g
3·7	3·0	21351	0·0651	0·0650	0·0156	0·0154 „
7·4	5·9	21351	0·1301	0·1300	0·0306	0·0308 „
14·8	6·0	21351	0·2602	0·2600	0·0312	0·0308 „
18·5	3·0	21351	0·3253	0·3250	0·0156	0·0154 „
(Das Silber fällt vor dem Kupfer aus.)						
Silber + Cadmium:			*Ag*		*Cd*	
3·7	6·0	21315	0·0652	0·0650	0·0551	0·0552 g
7·4	3·0	21315	0·1304	0·1300	0·0275	0·0276 „
11·0	6·0	21315	0·1938	0·1950	0·0551	0·0552 „
11·1	6·0	21315	0·1956	0·1950	0·0551	0·0552 „
11·1	3·0	21315	0·1956	0·1950	0·0275	0·0276 „
(Das Silber fällt vor dem Cadmium aus.)						
Silber + Zink:			*Ag*		*Zn*	
3·7	6·2	21315	0·0652	0·0650	0·0331	0·0329 g
7·4	6·2	21315	0·1304	0·1300	0·0331	0·0329 „
7·4	3·1	21315	0·1304	0·1300	0·0165	0·0164 „
11·1	3·1	21315	0·1956	0·1950	0·0165	0·0164 „
14·8	6·1	21315	0·2608	0·2600	0·0325	0·0329 „
(Das Silber fällt vor dem Zink aus.)						
Silber + Blei:			*Ag*		*Pb*	
3·7	3·1	21315	0·0652	0·0650	0·0525	0·0520 g
7·4	3·0	21315	0·1304	0·1300	0·0508	0·0473 „
7,4	1·5	21315	0·1304	0·1300	0·0254	0·0237 „
11·1	3·1	21315	0·1956	0·1950	0·0525	0·0473 „
14·8	3·1	21315	0·2608	0·2600	0·0525	0·0473 „
(Das Silber fällt vor dem Blei aus.)						

Wie aus den Versuchsergebnissen hervorgeht, kann Silber neben Kupfer, Blei, Cadmium und Zink potentiometrisch mit Natriumsulfid

bestimmt werden. Bei den Bleiwerten tritt allerdings auch hier wieder der Adsorptionsfehler auf. Der Potentialverlauf ist für die Bestimmung von Silber + Kupfer in Fig. 4 und für Silber + Zink in Fig. 5 wiedergegeben.

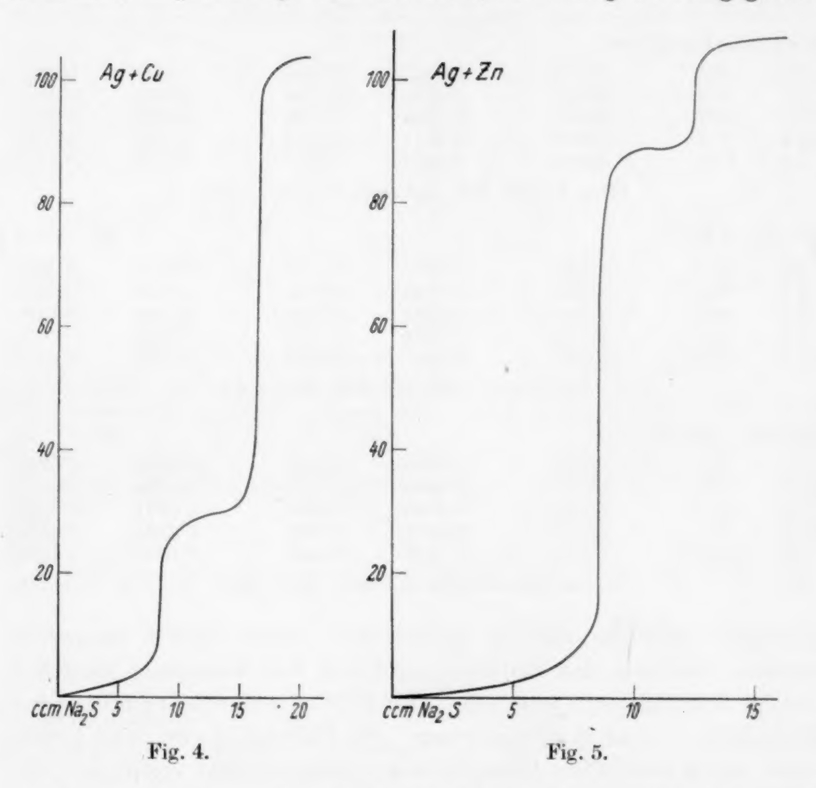


Fig. 4. Fig. 5.

Nun wurde versucht, Kupfer in Gegenwart von Cadmium, Blei oder Zink zu bestimmen. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 5 (S. 290) wiedergegeben.

Bei den noch möglichen Kombinationen Cadmium + Blei, Cadmium + Zink und Blei + Zink konnte ein Zwischensprung nicht festgestellt werden. Kombinationen mit den anderen Metallen wie *Sb*, *Bi*, *Ni*, *Mn* usw. wurden nicht untersucht, da schon die Einzelbestimmung dieser Metalle mit einem grossen Adsorptionsfehler behaftet ist. Um festzustellen, ob bei den Kombinationen Cadmium + Blei, Cadmium + Zink und Blei + Zink das Ausbleiben des Zwischensprunges darauf zurückzuführen ist, dass die Sulfide nicht nacheinander, sondern zusammen ausfallen, wurden die zuerst entstehenden Niederschläge

Tabelle 5.

cm³ 0·1 norm. Na_2S-Lösung I	II	log Titer	*Cu* gef.	*Cu* enth.	*Cd* gef.	*Cd* enth.
Kupfer + Cadmium:						
3·1	9·3	20139	0·0157	0·0154	0·0831	0·0828 g
3·0	9·3	20139	0·0151	0·0154	0·0831	0·0828 „
6·1	9·3	20139	0·0304	0·0308	0·0831	0·0828 „
14·4	7·4	12503	0·0611	0·0616	0·0555	0·0552 „
8·5	17·5	05698	0·0616	0·0616	0·1108	0·1104 „
(Das Kupfer fällt vor dem Cadmium aus.)						
Kupfer + Blei			*Cu*		*Pb*	
3·4	3·2	21315	0·0176	0·0174	0·0542	0·0520 g
6·7	3·2	21315	0·0348	0·0346	0·0542	0 0520 „
6·7	6·3	21315	0·0348	0·0346	0·1066	0·1040 „
30·5	2·9	25250	0·1734	0·1730	0·0536	0·0520 „
11·6	13·9	27268	0·0691	0·0692	0·2700	0·2600 „
(Das Kupfer fällt vor dem Blei aus.)						
Kupfer + Zink:			*Cu*		*Zn*	
7·7	7·4	14572	0·0342	0·0343	0·0338	0·0336 g
15·5	7·4	14572	0·0689	0·0686	0·0338	0·0336 „
15·5	14·7	14572	0·0689	0·0686	0·0671	0·0672 „
31·0	7·4	14572	0·1378	0·1372	0·0338	0·0336 „
7·7	29·4	14572	0·0342	0·0343	0·1342	0·1344 „
(Das Kupfer fällt vor dem Zink aus.)						

abfiltriert und die Filtrate untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass nur das Cadmium und das Blei zusammen ausfallen. Bei der Kombination Cadmium + Zink fällt zwar das Cadmium vor dem Zink, jedoch nicht quantitativ aus. Die Fällung ist erst dann quantitativ, wenn bereits ein Überschuss an Natriumsulfid vorhanden, also auch Zinksulfid ausgefallen ist. Das Ausbleiben des Zwischensprunges beruht also wahrscheinlich darauf, dass diese Sulfide zu geringe Unterschiede in ihren Löslichkeitsprodukten aufweisen. Die Sulfide von Blei und Zink fallen nacheinander aus. Ein Zwischensprung tritt jedoch nicht auf.

Nach den bisher in reinen Lösungen sowie in Lösungen mit zwei Metallen erhaltenen Ergebnissen muss es möglich sein, folgende Metalle nebeneinander potentiometrisch mit Natriumsulfid zu bestimmen:

1. *Ag, Cu, Cd,*
2. *Ag, Cu, Pb,*
3. *Ag, Cu, Zn.*

Die Versuche haben dies bestätigt (Tabelle 6, Fig. 6 und 7).

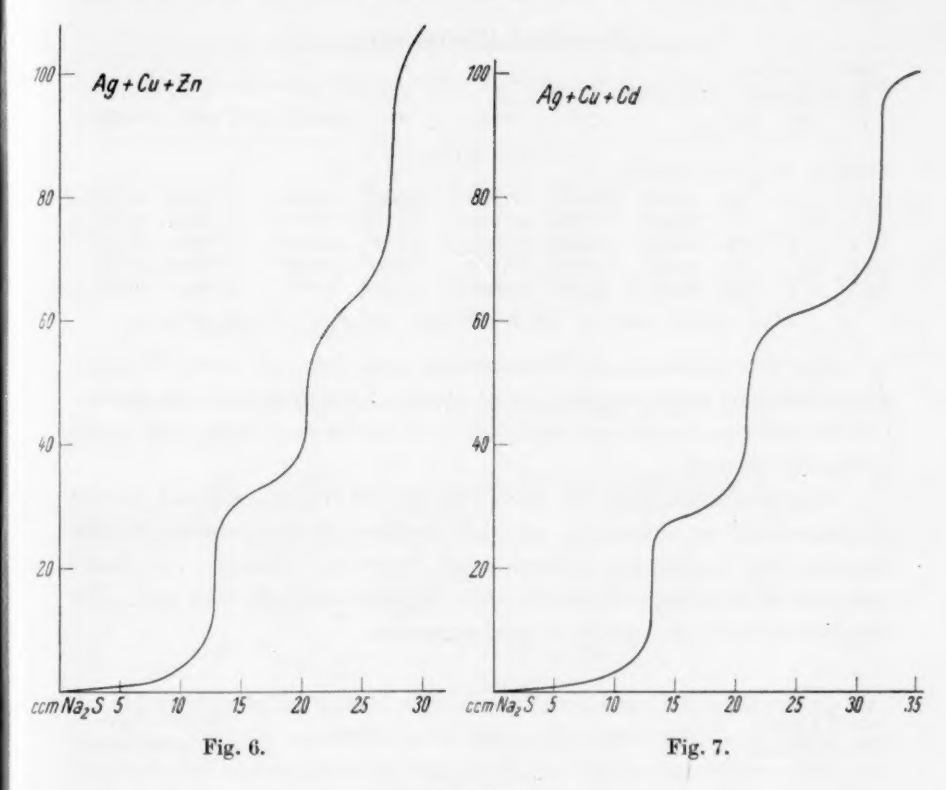


Fig. 6. Fig. 7.

Tabelle 6.

cm³ 0·1 norm. Na_2S-Lösung I	II	III	log Titer	*Ag* gef.	*Ag* enth.	*Cu* gef.	*Cu* enth.	*Cd* gef.	*Cd* enth.
Silber + Kupfer + Cadmium:									
13·1	7·9	11·2	14030	0·1952	0·1950	0·0347	0·0343	0·0873	0·0872 g
13·1	7·8	11·2	14030	0·1952	0·1950	0·0342	0·0343	0·0873	0·0872 „
13·1	7·9	22·5	14030	0·1952	0·1950	0·0347	0·0343	0·1746	0·1742 „
13·1	8·0	45·0	14030	0·1952	0·1950	0·0350	0·0343	0·3492	0·3490 „
13·1	15·9	44·9	14030	0·1952	0·1950	0·0696	0·0686	0·3492	0·3490 „

(Die Sulfide fallen in der Reihenfolge: Ag_2S, CuS, CdS aus.)

Silber + Kupfer + Blei:									
13·1	7·9	7·0	14030	0·1952	0·1950	0·0343	0·0347	0·1002	0·0946 g
13·1	7·8	6·9	14030	0·1952	0·1950	0·0342	0·0343	0·0946	0·0987 „
13·1	15·6	6·9	14030	0·1952	0·1950	0·0684	0·0686	0·0946	0·0987 „
13·1	15·6	13·8	14030	0·1952	0·1950	0·0684	0·0686	0·1892	0·1974 „
26·2	15·6	6·9	14030	0·3904	0·3900	0·0684	0·0686	0·0946	0·0987 „

(Die Sulfide fallen in der Reihenfolge: Ag_2S, CuS, PbS aus.)

Tabelle 6 (Fortsetzung).

cm³ 0·1 norm. Na_2S-Lösung I	II	III	log Titer	*Ag* gef.	*Ag* enth.	*Cu* gef.	*Cu* enth.	*Zn* gef.	*Zn* enth.
Silber + Kupfer + Zink:									
13·1	7·9	7·0	14030	0·1952	0·1950	0·0347	0·0343	0·0316	0·0315 g
13·1	7·8	7·0	14030	0·1952	0·1950	0·0347	0·0343	0·0316	0·0315 „
13·1	7·7	14·0	14030	0·1952	0·1950	0·0337	0·0343	0·0632	0·0315 „
13·1	15·5	7·0	14030	0·1952	0·1950	0·0688	0·0686	0·0316	0·0315 „
13·1	15·5	14·0	14030	0·1952	0·1900	0·0688	0·0686	0·0632	0·0630 „

(Die Sulfide fallen in der Reihenfolge: Ag_2S, CuS, ZnS aus.)

Die potentiometrische Bestimmung von vier und mehr Bestandteilen ist nicht mehr möglich, da bei diesen Kombinationen die Metallsulfide teilweise zusammen ausfallen und Zwischensprünge nicht mehr auftreten würden.

Um die Genauigkeit der Bestimmung von *Ag*, *Cu*, *Cd* und *Zn* mit Natriumsulfid zu erkennen, wurden kleinere Mengen dieser Metalle titriert. Die verwendete Mikrobürette hatte ein Volumen von 5 cm³ und war in 0·01 cm³ eingeteilt. Ein Tropfen enthielt 0·03 cm³. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 7.

cm³ 0·1 norm. Na_2S-Lösung	log Titer	gef.	enth.	0·03 cm³ Na_2S-Lösung entsprechen:
Ag:				
1·35	25503	26·2	26·0 mg	0·6 mg
1·32	25503	25·6	26·0 „	0·6 „
1·34	25503	26·0	26·0 „	0·6 „
Cu:				
1·23	25535	7·0	6·9 mg	0·2 mg
1·22	25535	7·0	6·9 „	0·2 „
1·24	25535	7·1	6·9 „	0·2 „
Cd:				
1·14	25533	11·5	11·1 mg	0·4 mg
1·12	25533	11·3	11·1 „	0·4 „
1·10	25533	11·1	11·1 „	0·4 „
Zn:				
1·16	25533	6·8	6·8 mg	0·2 mg
1·18	25533	6·9	6·8 „	0·2 „
1·19	25533	7·0	6·8 „	0·2 „

Versuche mit einer verdünnteren Lösung wurden nicht durchgeführt, da sich solche nur kurze Zeit halten und diese Bestimmungen daher praktisch von geringerem Interesse sind.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Löslichkeitsprodukte der Schwermetallsulfide sind nach den Angaben im Schrifttum[1]):

$$K_{Ag_2S} = 5{\cdot}6 \cdot 10^{-51},$$
$$K_{CuS} = 3{\cdot}2 \cdot 10^{-42},$$
$$K_{CdS} = 5{\cdot}1 \cdot 10^{-29},$$
$$K_{ZnS} = 0{\cdot}51 \cdot 10^{-24},$$
$$K_{PbS} = 3{\cdot}2 \cdot 10^{-13} \text{ bis } 8{\cdot}4 \cdot 10^{-15}.$$

Nach älteren Angaben:

$$K_{PbS} = 3{\cdot}6 \cdot 10^{-29}.$$

Diesen Löslichkeitsprodukten entsprechen folgende Sulfidionenkonzentrationen:

$$S^{2-} = \frac{K_{Ag_2S}}{[Ag^+]^2} = \frac{5{\cdot}6 \cdot 10^{-51}}{[2\,S^{2-}]^2} = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-17} \text{ Mol/Liter;}$$
$$S^{2-} = \frac{K_{CuS}}{[Cu^{2+}]} = \frac{3{\cdot}2 \cdot 10^{-42}}{[S^{2-}]} = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-21} \quad \text{„} \quad ;$$
$$S^{2-} = \frac{K_{CdS}}{[Cd^{2+}]} = \frac{5{\cdot}1 \cdot 10^{-29}}{[S^{2-}]} = 7{\cdot}2 \cdot 10^{-15} \quad \text{„} \quad ;$$
$$S^{2-} = \frac{K_{ZnS}}{[Zn^{2+}]} = \frac{0{\cdot}51 \cdot 10^{-24}}{[S^{2-}]} = 0{\cdot}72 \cdot 10^{-12} \quad \text{„} \quad .$$

Beim Bleisulfid liegt der Wert je nach dem Löslichkeitsprodukt zwischen $5{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$ und $6{\cdot}0 \cdot 10^{-15}$. Danach wäre von den Sulfiden das Kupfersulfid am schwersten löslich, dann folgen das Silbersulfid, das Cadmiumsulfid, das Zinksulfid und zuletzt vielleicht das Bleisulfid. Nach den älteren Angaben im Schrifttum würde das Bleisulfid neben dem Cadmiumsulfid zu stehen kommen. Die Ergebnisse der potentiometrischen Bestimmung dieser Metalle stehen damit nur teilweise in Übereinstimmung. Nach diesen Ergebnissen ist das Silbersulfid schwerer löslich als das Kupfersulfid, denn es fällt bei der Titration von Lösungen, die beide Metalle enthalten, vor dem Kupfersulfid aus. Die Löslichkeitsprodukte des Silber- und Kupfersulfides sind von K. Jellinek und J. Czerwinski[2]) neu bestimmt worden. Auf Grund von Potentialmessungen wurde gefunden, dass in einer Lösung von Na_2S, die $0{\cdot}1$ norm. war und $2{\cdot}9 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter Schwefelionen enthielt, die Silberionenkonzentration $4{\cdot}2 \cdot 10^{-25}$ Mol/Liter betrug. In einer gleichen Lösung, deren Schwefelionenkonzentration $3{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter betrug, wurde die Kupferionenkonzentration

---

[1]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen. [2]) K. Jellinek und J. Czerwinski, Z. physikal. Ch. **102**, 438. 1922.

zu $3{\cdot}2 \cdot 10^{-41}$ Mol/Liter gefunden. Mit Hilfe dieser experimentellen Daten konnte berechnet werden, dass das Löslichkeitsprodukt des Silbersulfides $5{\cdot}1 \cdot 10^{-51}$, das des Kupfersulfides $1{\cdot}0 \cdot 10^{-42}$ ist.

Der scheinbare Widerspruch zwischen der Grösse der Löslichkeitsprodukte und der Tatsache, dass das Silbersulfid vor dem Kupfersulfid ausfällt, erklärt sich daraus, dass mit ansteigender Silberionenkonzentration die Löslichkeit des Silbersulfides stärker herabgedrückt wird als die des Kupfersulfides bei ansteigender Kupferionenkonzentration. Dies geht aus nachstehender Zusammenstellung hervor:

Ionenkonzentration von Ag^+ bzw. Cu^{2+}	K_{Ag_2S}	S^{2-}	K_{CuS}	S^{2-}
10^{-20}	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-51}$	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-11}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-42}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-22}$
10^{-10}	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-51}$	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-31}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-42}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-32}$
10^{-5}	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-51}$	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-41}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-42}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-37}$
10^{-1}	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-51}$	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-50}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-42}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-41}$

In einer Lösung, die 0·1 norm. an Kupferionen ist, beträgt also die Schwefelionenkonzentration $[S^{2-}] = 3{\cdot}2 \cdot 10^{-41}$ Mol/Liter. In einer solchen Lösung würde die Silberionenkonzentration sein

$$[Ag^+]^2 = \frac{5{\cdot}6 \cdot 10^{-51}}{3{\cdot}2 \cdot 10^{-41}},$$

oder

$$[Ag^+] = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/Liter.}$$

In einer Silberionen enthaltenden Lösung, die 0·1 norm. an Kupferionen ist, fällt also bei Zusatz von Na_2S zunächst das Silbersulfid aus, und erst dann beginnt sich das Kupfersulfid zu bilden und auszuscheiden, wenn die Silberionenkonzentration auf den Betrag von $1{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter gefallen ist.

Aus den Versuchen ging weiter hervor, dass aus einer Lösung, die Blei- und Cadmiumionen enthält, die Sulfide zusammen ausfallen. Ausserdem ergab sich, dass die Sulfide vom Cadmium und auch vom Blei vor dem Zinksulfid ausfallen, also schwerer löslich sein müssen als das Zinksulfid. Dieser Befund stimmt mit den neuesten Angaben über das Löslichkeitsprodukt des Bleisulfides nicht überein, macht es vielmehr wahrscheinlich, dass der alte Wert für das Löslichkeitsprodukt des Bleisulfides von $K_{PbS} = 3{\cdot}6 \cdot 10^{-29}$ der richtige ist. Die Sulfide fallen demgemäss nacheinander geordnet in der Reihenfolge aus:

$$Ag_2S,\ CuS,\ PbS,\ CdS,\ ZnS,\ MnS.$$

Die Möglichkeit, die Sulfide potentiometrisch nacheinander zu bestimmen, hängt von den Unterschieden in der Grösse ihrer Löslichkeiten, oder eindeutiger von den Unterschieden der in ihren Lösungen

vorhandenen Sulfidionenkonzentration ab. Die Potentialdifferenz einer Konzentrationskette aus zwei Lösungen mit den Sulfidionenkonzentrationen S_1^{2-} und S_2^{2-} ist nach der NERNSTschen Formel

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{S_1^{2-}}{S_2^{2-}}.$$

Bei der Bestimmung von Kupfer und Cadmium nebeneinander, erhält man nach dieser Formel und auf Grund der Löslichkeitsprodukte von Kupfer- und Cadmiumsulfid den Wert für die Grössenordnung des zu erwartenden Potentialsprunges. Hat die zu untersuchende Lösung ein Volumen von 200 cm³, und enthält ein Tropfen = 0·03 cm³ der Natriumsulfidlösung $1·5 \cdot 10^{-6}$ Mol Na_2S, so ist die Kupferionenkonzentration in der Lösung

$$\frac{1000}{200} \cdot \frac{1·5}{2} \cdot 10^{-6} = 0·375 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/Liter,}$$

wenn noch ein Tropfen der 0·1 norm. Natriumsulfidlösung bis zur Erreichung des Äquivalenzpunktes fehlt. In der Lösung ist danach die Sulfidionenkonzentration

$$S^{2-} = \frac{K_{CuS}}{Cu^{2+}} = \frac{3·2 \cdot 10^{-42}}{0·375 \cdot 10^{-5}} = 8·53 \cdot 10^{-37} \text{ Mol/Liter.}$$

Ist die zu untersuchende Lösung 0·01 norm. an Cadmiumionen, dann ist nach Zugabe des ersten in bezug auf das Kupfer überschüssigen Tropfens der Natriumsulfidlösung die Sulfidionenkonzentration:

$$S^{2-} = \frac{K_{CdS}}{Cd^{2+}} = \frac{5·1 \cdot 10^{-29}}{10^{-2}} = 5·1 \cdot 10^{-27} \text{ Mol/Liter.}$$

Dies entspricht nach der NERNSTschen Formel einer Potentialdifferenz von

$$E = \frac{0·058}{2} \cdot \log \frac{5·1 \cdot 10^{-27}}{8·53 \cdot 10^{-37}} = 0·284 \text{ Volt.}$$

Die Potentialdifferenz bei einer Lösung von Kupfer- und Zinkionen ergibt sich entsprechend zu

$$E = \frac{0·058}{2} \cdot \log \frac{5·1 \cdot 10^{-23}}{8·53 \cdot 10^{-37}} = 0·400 \text{ Volt.}$$

Bei der Bestimmung von Kupfer und Blei nebeneinander errechnet sich bei Verwendung des alten Wertes für das Löslichkeitsprodukt von $PbS = 3·6 \cdot 10^{-26}$ eine Potentialdifferenz, die in der gleichen Grössenordnung liegt wie bei der Bestimmung von Kupfer und Cadmium nebeneinander. Nach den neueren Angaben über das Löslichkeitsprodukt des PbS müsste dieses erst nach dem Zinksulfid ausfallen, was jedoch nicht zutrifft. — Der zu erwartende Zwischensprung bei einer Lösung von Cadmium- und Zinkionen ergibt sich zu

$$E = \frac{0·058}{2} \cdot \log \frac{5·1 \cdot 10^{-23}}{1·36 \cdot 10^{-23}} = 0·016 \text{ Volt.}$$

Von gleicher Grössenordnung muss der Zwischensprung bei der Bestimmung von Blei neben Zink sein.

Bei der Berechnung der zu erwartenden Zwischensprünge zwischen dem Silber und den anderen Schwermetallen kommt hinzu, dass die verwendete Silbersulfidelektrode auch auf Silberionen anspricht. Rechnet man wieder mit einem Volumen der zu untersuchenden Lösung von 200 cm³ und enthält ein Tropfen = 0·03 cm³ der 0·1 norm. Na_2S-Lösung $1{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ Mol Na_2S, so ist die Silberionenkonzentration in der zu untersuchenden Lösung

$$\frac{1000}{200} \cdot 2 \cdot 1{\cdot}5 \cdot 10^{-6} = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/Liter,}$$

wenn noch ein Tropfen der Natriumsulfidlösung bis zur Erreichung des Äquivalenzpunktes fehlt.

Ist die zu untersuchende Lösung nun ferner 0·01 norm. an Kupferionen, dann ist nach Zugabe des ersten überschüssigen Tropfens über den Verbrauch für das Silber allein hinaus die Sulfidionenkonzentration in der Lösung

$$S^{2-} = \frac{K_{CuS}}{Cu^{2+}} = \frac{3{\cdot}2 \cdot 10^{-42}}{10^{-2}} = 3{\cdot}2 \cdot 10^{-40} \text{ Mol/Liter.}$$

Im Äquivalenzpunkt der Silberbestimmung wäre nach dem Löslichkeitsprodukt des Silbersulfides die Silberionenkonzentration

$$Ag^{+} = 2{\cdot}17 \cdot 10^{-17} \text{ Mol/Liter}$$

und die Sulfidionenkonzentration

$$S^{2-} = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-17} \text{ Mol/Liter.}$$

Da nun aber die Sulfidionenkonzentration in der 0·01 norm. Kupferionenlösung nur $3{\cdot}2 \cdot 10^{-40}$ Mol/Liter beträgt, würde sich bei der Zugabe des letzten Tropfens — bis zum Äquivalenzpunkt der Silberbestimmung — von dem noch vorhandenen Silberionen der Konzentration $3 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter nur noch ein Bruchteil unter der Bildung von Silbersulfid umsetzen. Die weitere Bildung von Silbersulfid hört dann auf, wenn die Sulfidionenkonzentration den gleichen Betrag von $3{\cdot}2 \cdot 10^{-40}$ Mol/Liter erreicht hat, der auch in einer 0·01 norm. Kupferionenlösung vorhanden ist, und wird durch die Bildung von Kupfersulfid abgelöst. In einer Silbersulfidlösung muss nach dem Löslichkeitsprodukt des Silbersulfides die Silberionenkonzentration sein

$$[Ag^{+}]^2 = \frac{5{\cdot}1 \cdot 10^{-51}}{3{\cdot}2 \cdot 10^{-40}} = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-11},$$

$$Ag^{+} = 4 \cdot 10^{-6},$$

wenn die Sulfidionenkonzentration bis auf $3{\cdot}2 \cdot 10^{-40}$ angestiegen ist. Weiter kann also die Sulfidionenkonzentration nicht ansteigen, wenn

die Lösung an Kupferionen 0·01 norm. ist. Die Silberionenkonzentration vermindert sich also bei der Zugabe des letzten zur Erreichung des Äquivalenzpunktes der Silberbestimmung notwendigen Tropfens von $1·5 \cdot 10^{-5}$ auf $4 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter. Nach der NERNSTschen Formel entspricht dies einer Potentialdifferenz von

$$E = 0·058 \cdot \log \frac{1·5 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 10^{-6}} = 0·033 \text{ Volt.}$$

Liegt Silber neben Cadmium, Blei oder Zink vor, so muss sich ein grösserer Zwischensprung ergeben, da hier die Sulfidionenkonzentration nach dem Ausfällen des Silbers auf einen grösseren Betrag ansteigt. Es ergeben sich nach der NERNSTschen Formel folgende Zwischensprünge:

Silber/Cadmium:

$$E = 0·058 \cdot \log \frac{1·5 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 10^{-12}} = 0·416 \text{ Volt.}$$

Für eine Lösung von Silber und Blei muss der Zwischensprung von der gleichen Grössenordnung sein.

Silber/Zink:

$$E = 0·058 \cdot \log \frac{1·5 \cdot 10^{-5}}{3·2 \cdot 10^{-14}} = 0·503 \text{ Volt.}$$

Die Bestimmungen von Silber neben Cadmium, Blei und Zink mit Na_2S müssen also genaue Werte liefern. Bei der Bestimmung von Silber neben Kupfer kann für die Silberbestimmung ein geringer Minderverbrauch an Natriumsulfidlösung eintreten, der bei einem Gesamtvolumen der zu untersuchenden Lösung von etwa 200 cm³ und einer Na_2S-Lösung, die 0·1 norm. an Na_2S ist, einen Tropfen Na_2S-Lösung oder $3 \cdot 10^{-6}$ Grammäquivalente Silber ausmacht, wenn die Lösung an Kupferionen 0·01 norm. ist. Das sind 0·3 mg Silber. Ist die Lösung an Kupferionen 0·1 norm., so steigert sich der Minusfehler auf 3 mg, in einer 1 norm. Lösung sogar auf 30 mg. Bei der Verwendung verdünnter Lösungen dürfte der dadurch bedingte Fehler so gering sein, dass er für viele Bestimmungen vernachlässigt werden kann.

Die bei der Titration erhaltenen Potentialsprünge und die quantitative Erfassung der in der Lösung enthaltenen Substanzmengen beweisen, dass es möglich ist, Silber neben Kupfer, neben Cadmium, neben Blei und neben Zink, Kupfer neben Cadmium, neben Blei und neben Zink und Silber neben Kupfer und Cadmium, neben Kupfer und Blei und neben Kupfer und Zink potentiometrisch zu bestimmen. Diese Metallsulfide fallen also entsprechend ihren Löslichkeitsprodukten nacheinander und bilden keine festen Lösungen. Zwischen Blei und

Cadmium tritt kein Zwischensprung auf, und die Sulfide fallen auch gemeinsam aus. Dies ist erklärlich, da sich ihre Löslichkeitsprodukte nur sehr wenig unterscheiden. Dabei muss allerdings der alte Wert für das Löslichkeitsprodukt des Bleisulfides zugrunde gelegt werden. Die neueren Angaben über das Löslichkeitsprodukt des Bleisulfides können nicht richtig sein, da experimentell nachgewiesen werden kann, dass das Bleisulfid quantitativ vor dem Zinksulfid ausfällt.

Ein Potentialsprung tritt auch zwischen Cadmium und Zink und zwischen Blei und Zink nicht auf, obgleich er nach dem Unterschied in der Grösse der Löslichkeitsprodukte erwartet werden könnte. Der Grund hierfür ist aber ebenfalls nicht darin zu suchen, dass sich zwischen den Sulfiden feste Lösungen bilden. Wie bereits erwähnt wurde, fällt das Bleisulfid quantitativ vor dem Zinksulfid aus. Das Cadmiumsulfid fällt zwar zum grössten Teil ebenfalls vor dem Zinksulfid aus, jedoch nicht quantitativ. Dazu ist vielmehr ein Überschuss an Natriumsulfid erforderlich, so dass schliesslich neben dem Cadmiumsulfid bereits Zinksulfid ausfällt. Danach ist zu schliessen, dass das Löslichkeitsprodukt von Cadmiumsulfid etwas grösser ist als das vom Bleisulfid. Der Übergang von der Fällung des Cadmiumsulfides zu der des Zinksulfides findet also kontinuierlich statt, und ein Potentialsprung kann daher nicht auftreten. Der nach der NERNSTschen Formel berechnete Potentialsprung ist ausserdem so klein, dass auch bei der Bestimmung von Blei und Zink nebeneinander bei der auch durch schnelles Titrieren sicher nicht ganz auszuschliessenden Adsorption eine so starke Verflachung des Potentialsprunges stattfindet, dass der Äquivalenzpunkt nicht mehr festzustellen ist.

Bei einer Reihe von Sulfiden ist die Geschwindigkeit der Adsorption von Sulfidionen so gross, dass die Ergebnisse stets durch einen Adsorptionsfehler bis zu 12% verfälscht sind. Bei schneller Durchführung der Titration, wie sie mit der zu dieser Arbeit verwendeten Apparatur leicht möglich ist, bleibt die Adsorption überschüssiger Sulfidionen bei der Bestimmung von Silber, Kupfer, Cadmium und Zink in so engen Grenzen, dass die zu ermittelnden Mengen quantitativ gefunden werden. Da als Indikatorelektrode die Silbersulfidelektrode verwendet wird, die auch auf Silberionen anspricht, ist die Silberbestimmung von der Adsorption nicht in dem Masse abhängig wie bei den anderen Metallen, wenn diese einen gewissen kleinen Betrag nicht übersteigt. Wo es bei der Grösse der Löslichkeitsprodukte zu erwarten war, konnten diese Metalle auch nebeneinander bestimmt werden.

Bei diesen Metallen konnte ferner festgestellt werden, dass die Adsorption erst dann einsetzt, wenn die Sulfide quantitativ gefallen sind und ein Überschuss von Natriumsulfid vorhanden ist. Erst dann geht nämlich der Potentialsprung langsam zurück, während das Potential vorher sich nur gesetzmässig ändert.

Bei den anderen Metallen, deren Bestimmungen mit einem mehr oder weniger grossen Adsorptionsfehler behaftet sind, kann in Gegenwart von Zinkionen die Summe genau festgestellt werden. Die Adsorption setzt also erst dann ein, wenn auch das Zink als Zinksulfid ausgefallen ist und die Sulfidionenkonzentration in der Lösung grössere Beträge annehmen kann. Allerdings ist der Zinksprung flacher als in Lösungen, die keine adsorbierenden Metallsulfide enthalten. Das Antimon lässt sich jedoch auch in Gegenwart von Zink nicht genau bestimmen. Das Antimon- und Zinksulfid fallen zusammen aus, und die Adsorption von Sulfidionen muss also schon einsetzen, bevor die Sulfide quantitativ ausgefallen sind.

Zusammenfassung.

Bei schneller Durchführung der Titration mit Hilfe eines Röhrenpotentiometers und einer Silbersulfidelektrode können Silber, Kupfer, Cadmium und Zink genau mit 0·1 norm. Natriumsulfidlösung bestimmt werden. Wismut, Blei, Nickel, Kobalt, Mangan, Antimon und Arsen lassen sich nicht oder nicht genau bestimmen, da entweder die Bildungsgeschwindigkeit der Sulfide zu klein, oder die Adsorption von Sulfidionen zu stark ist.

Es gelingt, die Metalle Silber neben Kupfer, neben Cadmium, neben Zink, Kupfer neben Cadmium, neben Zink, Silber neben Cadmium und Kupfer sowie Silber neben Kupfer und Zink entsprechend den Löslichkeitsprodukten potentiometrisch mit Natriumsulfidlösung nebeneinander zu bestimmen. Die Schwermetallsulfide bilden keine festen Lösungen, sondern fallen nacheinander aus.

Die Löslichkeitsprodukte steigen in der Reihenfolge an: *CuS*, *PbS*, *CdS*, *ZnS*. Obgleich die Löslichkeit von Silbersulfid grösser ist als die von Kupfersulfid, fällt das Silbersulfid vor dem Kupfersulfid aus, da seine Löslichkeit mit ansteigender Silberionenkonzentration stärker abnimmt als die von Kupfersulfid bei in gleicher Weise ansteigender Kupferionenkonzentration.

Breslau, Chemisches Institut der Universität, Physikal.-chem. Abteilung.

Bemerkungen zu einer angeblichen kinetischen Erklärung des osmotischen Druckes.

Von

Walter Hückel.

(Eingegangen am 5. 2. 34.)

Ein Erklärungsversuch, nach dem das Hineinströmen des Lösungsmittels in eine osmotische Zelle durch Rückstosswirkung der von der halbdurchlässigen Wand zurückgeworfenen Moleküle zustande kommen soll, wird als unzulässig erwiesen.

In einem verbreiteten Lehrbuch der physikalischen Chemie[1]) findet sich nunmehr schon in der 4. Auflage eine „kinetische Deutung des osmotischen Druckes". Diese Deutung kann nicht zutreffen, und es erscheint daher bei der Bedeutung und Verbreitung des im übrigen ausgezeichneten Lehrbuches angezeigt, in einer kurzen Notiz auf den Fehler in der dort gegebenen Ableitung hinzuweisen.

Bei dieser Ableitung über das Zustandekommen des osmotischen Druckes wird das Hineinströmen des Lösungsmittels in die osmotische, die Lösung enthaltende Zelle durch Rückstosswirkung der von der halbdurchlässigen Wand zurückgeworfenen Moleküle des gelösten Stoffes zu erklären versucht. Zur Erläuterung ist eine bildliche Darstellung gegeben: Ein Molekül des gelösten Stoffes, das auf die halbdurchlässige Wand prallt, wird von ihr zurückgeworfen und überträgt seine rückwärts gerichtete Bewegung auf Moleküle des Lösungsmittels; ein Rückströmen des Lösungsmittels von der halbdurchlässigen Wand weg sei die Folge, das weiter ein Einströmen des Lösungsmittels durch die Wand hindurch nach sich zöge.

Diese Erklärung wäre richtig, wenn die für das eine Molekül des gelösten Stoffes in dem Bilde ursprünglich angenommene Bewegungsrichtung als eine vor anderen Richtungen bevorzugte für alle Moleküle dieses Stoffes gelten könnte. Dies ist aber nicht der Fall: In der osmotischen Zelle besitzen die Moleküle des gelösten Stoffes keine bevorzugte Richtung in ihrer Bewegung, prallen also gleich oft auf die halbdurchlässige Wand wie auf die ihr gegenüberliegende Wand der Zelle auf, können also auch auf die Moleküle des Lösungsmittels

[1]) Eucken, Grundriss der physikalischen Chemie. Leipzig 1933.

keine einseitig gerichtete Bewegung, die ein Strömen des Lösungsmittels bedeuten würde, übertragen. Wäre in dem zur Anschauung dienenden Bild ein Molekül ausgewählt worden, das auf die Wand prallt, welche der halbdurchlässigen Wand gegenüberliegt, so liesse sich auf diese Weise ein Herausdrücken des Lösungsmittels aus der Zelle durch die halbdurchlässige Wand hindurch als Folgerung ableiten.

Die Bewegung der Moleküle des gelösten Stoffes kann daher weder in der einen, noch in der anderen Richtung ein Strömen des Lösungsmittels durch die halbdurchlässige Wand zur Folge haben.

Greifswald, Chemisches Institut der Universität.

Erwiderung auf die voranstehende Notiz des Herrn W. Hückel: „Bemerkungen zu einer angeblichen kinetischen Erklärung des osmotischen Druckes".

Von

A. Eucken.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 23. 2. 34.)

Es wird gezeigt, dass die gegen meine kinetische Deutung für das Phänomen des Einströmens des Lösungsmittels in eine osmotische Zelle von Herrn W. Hückel geäusserten Einwände nicht stichhaltig sind.

Da die bereits in der ersten Auflage (1922) meines Grundrisses der physikalischen Chemie angegebene kinetische Deutung für das Einströmen des Lösungsmittels in eine osmotische Zelle durch die halbdurchlässige Wand, soweit mir bekannt, sonst in der Literatur nicht diskutiert worden ist, ergreife ich gern die Gelegenheit, dieselbe an dieser Stelle etwas ausführlicher darzulegen. Ich betone zunächst ausdrücklich, dass es sich überhaupt nicht um eine kinetische Erklärung des osmotischen Druckes selbst handelt, denn dieser ergibt sich ja, wie zuerst A. Einstein zeigte[1]), als eine unmittelbare Folge des bekannten Gesetzes von der gleichmässigen Energieverteilung.

[1]) A. Einstein, Ann. Physik (4) 17, 551. 1905.

(Unter osmotischem Druck wird hierbei der von den gelösten Molekeln unmittelbar auf eine ideale halbdurchlässige Wand ausgeübte thermische Druck verstanden.) Zu erklären ist lediglich, wie das Einströmen des Lösungsmittels in eine osmotische Zelle zustande kommt; zunächst empfindet man ja dieses Phänomen als paradox, da die Flüssigkeitsbewegung dem osmotischen Druck entgegengerichtet ist. Zur Erleichterung des Verständnisses seien zwei allgemeine Sätze vorausgeschickt:

1. Innerhalb einer verdünnten Lösung sind die zwischen den Flüssigkeitsmolekeln sowie die zwischen den Flüssigkeitsmolekeln und den gelösten Fremdmolekeln wirksamen Kräfte im Mittel vollkommen kompensiert[1]); das gleiche gilt auch für die Flüssigkeits- und Fremdmolekeln, die sich in unmittelbarer Nähe einer idealen halbdurchlässigen Wand befinden. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, wie es bei zahlreichen realen Membranen der Fall ist, so resultieren naturgemäss Unregelmässigkeiten.

2. Anders liegen die Verhältnisse bei einer freien gegen den Dampfraum abgegrenzten Flüssigkeitsoberfläche oder auch bei einer festen undurchlässigen Wand, die auf die Molekeln der Lösung keine Anziehungskraft ausübt. Sobald sich die Molekeln dieser zu nähern versuchen, werden die von den in der flüssigen Phase befindlichen Molekeln ausgehenden van der Waalsschen Kräfte und Hydratationskräfte wirksam; die weitaus überwiegende Zahl der auf die Wand bzw. Oberfläche zu eilenden Molekeln werden daher (ähnlich wie ein senkrecht emporgeworfenes Gewicht) allmählich abgebremst und zur Umkehr gebracht, ehe sie die Oberfläche bzw. die Wand erreichen. Infolgedessen ist der sowohl von einer reinen Flüssigkeit wie von einer Lösung auf die Flüssigkeitsoberfläche bzw. die undurchlässige Wand ausgeübte Druck im Vergleich zu dem gesamten im Inneren herrschenden Kohäsionsdruck sehr gering (abgesehen vom hydrostatischen Druck ist er gleich dem Dampfdruck bei der betreffenden Temperatur, falls der gelöste Stoff schwer flüchtig ist). —

Wir betrachten nun Fig. 1, auf der *A* eine halbdurchlässige, *B* eine undurchlässige Wand darstellen möge. Wir denken uns *A* zunächst beweglich, *B* festgehalten. Dann wird *A* infolge des osmotischen Druckes (bzw. thermischen Expansionsbestrebens) der gelösten Molekeln allmählich nach links bewegt werden, was offenbar mit

[1]) Vgl. hierzu etwa mein Lehrbuch d. chem. Phys. S. 196.

einem Einströmen des Lösungsmittels in den Lösungsraum verknüpft sein muss, wobei sich aber sonst keinerlei Kräfte betätigen, die ja nach dem obigen Satz 1 kompensiert sind.

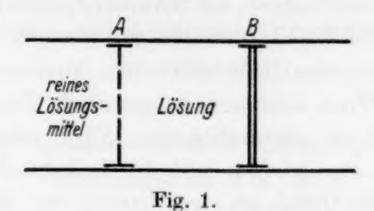


Fig. 1.

Nunmehr halten wir A fest und sehen B als beweglich an. Das Einströmen des Lösungsmittels wird hierdurch, wie ja auch die Erfahrung lehrt, nicht beeinträchtigt. Es handelt sich einfach um eine Umkehrung des voranstehend betrachteten Vorganges (Prinzip von der actio und reactio). Dies kommt bei näherer Betrachtung dadurch zustande, dass die gelösten Molekeln in der Nähe der halbdurchlässigen Wand dauernd einmal (nach links) auf die halddurchlässige Wand aufprallen, das andere Mal (nach rechts) auf irgendwelche Molekeln des Lösungsmittels. Der von der halbdurchlässigen Wand nach rechts zunächst auf die gelösten Molekeln ausgeübte Impuls (exakter: die Impulsänderung) wird auf diese Weise auf die Flüssigkeitsmolekeln übertragen und setzt diese und damit die ganze Flüssigkeit in Bewegung. Dabei handelt es sich selbstverständlich nur um Umkehr der zur Wand senkrechten Impulskomponenten der aufprallenden Molekeln (die Komponenten parallel zur Wand bleiben unverändert), genau so, wie dies beim Zustandekommen des gewöhnlichen Gasdruckes der Fall ist. (Man überzeugt sich hiervon am einfachsten, wenn man das Gasgesetz einmal ganz elementar unter der Annahme ableitet, sämtliche Gasmolekeln prallten senkrecht auf die Wände auf, das andere Mal, wenn man alle Richtungen berücksichtigt[1]).) Auf diese Weise wird also das Auftreten einer Vorzugsrichtung der Impulse (senkrecht zur halbdurchlässigen Wand) und damit auch der Flüssigkeitsbewegung ohne weiteres verständlich.

Hält man A fest und versucht auch gleichzeitig B festzuhalten, so muss man auf letztere Wand eine nach links gerichtete Kraft einwirken lassen, die genau den nach rechts gerichteten Impulsen (pro

[1]) Vgl. hierzu etwa K. F. Herzfeld in Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik, 11. Aufl., Bd. III, 2, S. 11.

Zeiteinheit) der Flüssigkeitsmolekeln und damit den nach rechts gerichteten Impulsen der gelösten Molekeln in der Nähe der halbdurchlässigen Wand entspricht, da die ersteren durch die ganze Lösung hindurch (die hier als Ganzes, als makroskopischer Körper betrachtet werden kann) auf die Wand *B* übertragen werden. Auf diesem Prinzip beruhen bekanntlich sämtliche statischen Messmethoden des osmotischen Druckes. Nun scheinen gelegentlich Zweifel entstanden zu sein, ob dieser auf die undurchlässige Wand ausgeübte Druck ohne weiteres mit dem eigentlichen auf die halbdurchlässige Wand ausgeübten osmotischen Druck zu identifizieren sei; doch kann man auch hier unmittelbar das Prinzip von der actio und reactio anwenden, indem man den Kolben *B* samt Zylinder fest einspannt und den Kolben *A* durch eine genau einzustellende Gegenkraft in Ruhe hält. Selbstverständlich muss in beiden Fällen zur Aufrechterhaltung eines Gleichgewichtes einmal auf den Kolben *A*, das andere Mal auf den Kolben *B* genau der gleiche Gegendruck ausgeübt werden, d. h. der in der üblichen Weise gemessene Druck ist tatsächlich genau gleich dem osmotischen Druck.

Dass durch den Aufprall der gelösten Molekeln auf die (festgehaltene) Wand *B* die Lösungsmittelmolekeln bei *A* nicht aus der Lösung herausgedrückt werden können, folgt aus Satz 2: In der Nähe dieser undurchlässigen Wand erfahren nämlich die Molekeln des Lösungsmittels im Mittel keinen Impuls durch die gelösten Molekeln, da letztere ja überhaupt nicht die Wand erreichen und sich daher die bei ihrer Umkehr kurz vor der Wand beim Hin- und Rückgang auf die Lösungsmittelmolekeln ausgeübten Impulse kompensieren.

Insgesamt hoffe ich somit gezeigt zu haben, dass meine kinetische Deutung des Einströmens des Lösungsmittels in eine osmotische Zelle sich durchaus folgerichtig in das Gesamtgebäude der gegenwärtig wohl allgemein anerkannten (klassischen) kinetischen Theorie einfügt.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität. Februar 1934.

(Vorläufige Mitteilung.)

Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen mit schwerem Wasserstoff.

Von

K. F. Bonhoeffer, F. Bach und E. Fajans.

(Eingegangen am 6. 4. 34.)

Die Geschwindigkeit der Vereinigung von Brom mit schwerem Wasserstoff und der heterogenen Katalyse der Reaktion $H_2 + D_2 = 2HD$ wird gemessen.

In den Naturwissenschaften berichten A. und L. Farkas[1]) über Versuche, aus denen hervorgeht, dass sich Chlor im Licht bei 30° C etwa dreimal so langsam mit schwerem Wasserstoff vereinigt als mit gewöhnlichem. Sie nehmen an, dass die Ursache darin liegt, dass das erste Glied der Reaktionskette, die Reaktion $Cl + D_2$ infolge grösserer Aktivierungswärme wesentlich verlangsamt ist. Als Differenz der Aktivierungswärme geben sie (ohne Berücksichtigung der verschiedenen thermischen Molekulargeschwindigkeit) den ungefähren Wert von 800 cal an.

Wir (Bonhoeffer und Bach) haben die thermische Vereinigung von Bromdampf mit schwerem Wasserstoff gemessen. Die Reaktion ist bei 578° abs 3·3 mal so langsam als die mit gewöhnlichem Wasserstoff. Es ist sehr wahrscheinlich, dass hier die Reaktion $Br + D_2$ der Grund für die Langsamkeit der Reaktion ist. Berechnet man, wie bei Farkas, den Unterschied in der Aktivierungswärme, so erhält man 1360 cal, berücksichtigt man die verschiedene thermische Geschwindigkeit der Moleküle, so sinkt der Wert auf etwa 970 cal. Eine genaue Bestimmung der Aktivierungswärme und der massgebenden Reaktion kann aber nur durch Bestimmung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Temperatur und Druck erfolgen; eine solche ist im Gange.

Ein ähnliches Geschwindigkeitsverhältnis fanden wir (Bonhoeffer und Fajans) bei Vergleich der Reaktion $H_2 + D_2 = 2\,HD$[2]) mit der Para-Orthowasserstoff (Para-ortho-Protium)-Umwandlung, beide an

---

[1]) A. und L. Farkas, Naturw. **22**, 218. 1934. [2]) A. und L. Farkas, Pr. Roy. Soc. **144**, 16. 1934.

Nickeloberflächen. Verhielten sich *H*- und *D*-Atome chemisch identisch, so sollten beide Reaktionen mit derselben Geschwindigkeit vor sich gehen, da die Para-Orthowasserstoff-Umwandlung an Nickel ebenso wie die Reaktion $H_2 + D_2 = 2\,HD$ darauf beruht, dass der Wasserstoff an Nickel atomar adsorbiert wird und man in beiden Fällen die Desorptionsgeschwindigkeit aus dieser Wasserstoffadsorptionsschicht misst[1]). Qualitativ zeigte sich in weitem Temperatur- und Druckbereich sowie bei Veränderung des Katalysators durch Vergiften und Aktivieren stets ein Parallelgehen beider Reaktionen. Das Geschwindigkeitsverhältnis betrug bei Zimmertemperatur und 0·004 mm *Hg* Druck etwa 3 zugunsten der Para-Orthoumwandlung, schwankte aber je nach Beschaffenheit des Katalysators von 2 bis 4. Die scheinbare Reaktionsordnung lag bei beiden Reaktionen zwischen 0 und 1. Die scheinbare Aktivierungswärme errechnete sich aus den zwischen 0° und 100° gemessenen Temperaturkoeffizienten zu 7720 cal für para, 6380 cal für Deuteriumumwandlung; in einem anderen Falle zu 7290 (para), 5910 cal (Deuterium). Der Unterschied beträgt also 1350 cal. Die Kenntnis dieser Grösse gestattet es aber nicht, die Geschwindigkeit der Parawasserstoff-Umwandlung aus der Geschwindigkeit der Reaktion $H_2 + D_2 = 2\,HD$ zu berechnen, obwohl gerade aus diesen Versuchen mit Sicherheit hervorgeht, dass sie nach demselben Mechanismus verlaufen.

---

[1]) Bonhoeffer und Farkas, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 231. 1931; Bonhoeffer, Farkas und Rummel, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 231. 1933.

Bücherschau.

Grundlagen der Photochemie von K. F. Bonhoeffer und P. Harteck. 295 Seiten mit 73 Figuren und 90 Tabellen. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1933. Preis M. 24.—, geb. M. 25.—.

Das Buch ist in vier Unterabschnitte eingeteilt, von denen der erste und kürzeste das photochemische Äquivalentgesetz behandelt. Es wird hier kurz das Prinzipielle über photochemische Primär- und Sekundärprozesse gesagt und eine sehr vollständige Tabelle der Reaktionen gegeben, deren Quantenausbeute bekannt ist.

Der zweite Teil, der den photochemischen Primärprozess behandelt, ist der eigentliche Hauptteil des Buches. Er umfasst etwa 160 Seiten. Hier wird alles Wesentliche über Lichtabsorption und Primärprozess kurz aber klar und anschaulich besprochen. Besonders hervorzuheben ist, dass die Spektren fast aller photochemisch wichtiger Stoffe eingehend behandelt und diskutiert werden. Zahlreiche Tabellen und Bilder zeichnen diesen Abschnitt aus und unterstützen den Leser bei seinem Studium.

Der dritte und vierte Teil ist den Sekundärprozessen, also den eigentlichen chemischen Reaktionen, gewidmet. Die meisten wichtigen und gut untersuchten Reaktionen werden besprochen und ihr Mechanismus angegeben. Auch einige Reaktionen in Lösungen werden behandelt.

Das Buch ist das erste seiner Art in deutscher Sprache. Es ist klar und leicht verständlich geschrieben und wird jedem zahlreiche Anregungen geben. Sein Studium kann nur auf das wärmste empfohlen werden. *H. J. Schumacher.*

Fortschritte der Serologie, von Hans Schmidt. Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe, Bd. XXX. XI, 191 Seiten. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1933. Preis M. 12.—, geb. M. 13.20.

Einerseits durch das Eindringen von statistischen Methoden, andererseits durch die zunehmende Verbindung mit der physikalischen Chemie hat die Serologie nach Kriegsende auf entscheidenden Gebieten wichtige Anregungen empfangen. Während die statistische Betrachtungsweise, z. B. bei der Messung von Toxinen und Antitoxinen, noch verhältnismässig jungen Ursprungs ist, sehen die Versuche, physikalisch-chemische Prinzipien bei der Erklärung serologischer Phänomene anzuwenden, bereits auf eine wesentlich ältere Tradition zurück. Die 1906 erschienene „Immunochemie" von Arrhenius stellte in dieser Hinsicht ein lange Zeit viel zu wenig beachtetes Programm dar. Auf wievielen Gebieten der Serologie hierin nunmehr ein Wandel eingetreten ist, zeigt dem Immunbiologen und dem physikalischen Chemiker die Darstellung von Schmidt. Es ist immer als besonders schwierige Aufgabe anzusehen, wenn Arbeiten, die in das Grenzgebiet zweier Wissenschaften fallen, in einer für die Angehörigen der beiden Disziplinen gleich eindrucksvollen Weise dargestellt werden sollen. Diese Aufgabe hat der Verfasser des besprochenen Buches in hervorragender Weise bewältigt. Er hat sich nicht darauf beschränkt, die nahezu unübersehbar gewordene Literatur wiederzugeben, sondern hat den erfolgreichen Versuch unternommen, bei der Darstellung den engeren Zusammenhang der Phänomene in den Vordergrund der Darstellung treten zu lassen. Der

vorliegende Band, dem in Kürze ein zweiter, die Probleme der allgemeinen Immunität behandelnder folgen wird, befasst sich mit den ausserhalb des lebenden Organismus sich abspielenden Phänomenen, also mit den in vitro auftretenden Antigen—Antikörper-Reaktionen. Selbstverständlich sind auch die Arbeiten über die Natur der Antigene und, soweit Untersuchungen hierüber vorliegen, der Antikörper, vor allem hinsichtlich ihrer Spezifität weitgehend berücksichtigt. *Prigge.*

Autenrieth-Rojahn, Quantitative Chemische Analyse. Fünfte völlig umgearbeitete Auflage von Dr. C. A. Rojahn, ord. Professor der pharmazeutischen Chemie und Nahrungsmittelchemie in Halle a. S. XVI und 283 Seiten mit 13 Figuren im Text. Dresden und Leipzig, Theodor Steinkopff. Preis brosch. M. 12.—, geb. M. 13.50.

Die neue Bearbeitung weist gegenüber den früheren Auflagen einige tiefergehende Unterschiede auf. Es sind veraltete Angaben durch neue Arbeitsmethoden ersetzt worden. Auch nach der theoretischen Seite hat das Buch eine Umarbeitung erfahren. Durch die Benutzung von Abkürzungen und durch telegrammstilartige Abfassung der Vorschriften ist es möglich geworden, die volumetrischen Methoden des DAB. VI vollständig zu bringen und ein 16 Seiten umfassendes Kapitel über Colorimetrie als Anhang aufzunehmen. — Eine Erweiterung haben die Kapitel über „Künstliche Düngemittel" und „Untersuchungen aus dem Gebiete der angewandten Chemie" erfahren, während die über die Untersuchung von Roheisen und Wein in Wegfall gekommen sind.

Die Behandlung zeichnet sich durch Kürze, Klarheit und Vollständigkeit aus. Dabei ist freilich die Einschränkung zu machen, dass der Verfasser — offenbar in voller Absicht — auf manche Finessen, wie die Fälschung der Eisenbestimmung als Fe_2O_3 durch $Si\,O_2$ bei der Fällung mit Ammoniak, verzichtet, was eigentlich auch ein Pharmazeut wissen sollte. Es ist erstaunlich, welche Fülle von Material der Verfasser auf engem Raume untergebracht hat. Es ist dies nur möglich gewesen unter Verzicht auf die theoretische Begründung der Massnahmen, die für den Analytiker von Wichtigkeit ist. — Es ist dafür dem Leser Gelegenheit geboten, über die vielseitige Verwendbarkeit der verschiedenen Titrierlösungen zu Gehaltsbestimmungen eine Übersicht zu gewinnen. — Besondere Beachtung verdienen die Abschnitte über „Colorimetrie" und „Elektroanalytische Bestimmungen", welch letzterer von Privatdozent Dr. Reinhold-Halle verfasst worden ist.

Bei einer Neubearbeitung dürfte es sich empfehlen, darauf zu achten, dass die Angaben über die Genauigkeit eines Endergebnisses nicht weiter getrieben werden sollten, als es durch die dafür massgebenden Umstände (wie Grösse der Einwaage, verbrauchte Menge der Titrierlösung und ähnliches) bedingt ist. Dies sollte auch bei einem Buche, das sich in erster Linie an Angehörige praktischer Berufe richtet, nicht ausser Betracht bleiben. *W. Böttger.*

Anleitung zur Massanalyse, eine Einführung in die Elemente der Theorie und in das praktische Arbeiten für Studierende der Chemie und Pharmazie von Dr. Franz Hölzl, Dozent für anorganische, analytische und physikalische Chemie an der Universität Graz. X und 141 Seiten mit 6 Figuren im Text. Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1933. Preis M. 4.—.

Das Büchlein enthält eine recht beachtenswerte Darstellung der theoretischen Grundlagen der Massanalyse, die aber an den Benutzer — es richtet sich an zweite

Semester! — ziemlich hohe Anforderungen stellt hinsichtlich der Beherrschung der chemischen Gleichgewichtslehre. — Gegen die Behandlung der einzelnen Methoden ist nicht viel von Belang zu sagen. Weshalb die Fällungsanalyse und die Komplexbildungsmethoden der Neutralisationsanalyse vorangestellt werden, ist nicht recht einzusehen. Weshalb der Verfasser auf die Notwendigkeit der Berücksichtigung von Temperaturunterschieden hinweist, auf die Prüfung der Geräte auf richtigen Gehalt aber nicht eingeht, ist mir auch nicht einleuchtend. Zudem ist mir die Bemerkung (in Kleinschrift auf S. 6 unter Hinweis auf die Angaben auf S. 15) nicht verständlich. Es hat mich auch überrascht, dass der Verfasser die von Reinitzer schon vor mehreren Jahrzehnten angegebene Art der Ammoniakdestillation nicht aufgenommen hat. Diese ist einfacher in der Ausführung und liefert sehr zuverlässige Resultate. — Es ist auch zu bedauern, dass der Verfasser sich nicht dazu entschlossen hat, den bei der Titration mit Farbindikatoren auftretenden Fehler durch eine experimentelle Korrektur zu eliminieren. Das wird vom Anfänger viel leichter begriffen als die rechnerische Bestimmung und in Wirklichkeit wird der Fehler in einem bestimmten Falle auf experimentellem Wege auch sicherer behoben. — Einen direkten Mangel des Buches möchte ich darin erblicken, dass der Verfasser davon abgesehen hat, Hinweise auf Arbeiten zu bringen, die in experimenteller Hinsicht von grundlegender Bedeutung sind. Der Leser sollte dazu angeregt und in die Lage versetzt werden, bei auftretenden Abweichungen die Originalliteratur zu Rate zu ziehen!

In vielen Beziehungen hat der Verfasser sich an Kolthoff angelehnt. Das Prof. Skrabal gewidmete Buch kann trotz der hier für eine spätere Bearbeitung vorgebrachten Wünsche als eine durch Kürze sich auszeichnende recht gute Anleitung für die massanalytischen Übungen angesehen werden. *W. Böttger.*

Handbuch der Spektroskopie, von H. Kayser und H. Konen, Bd. 8, 1. Lief. Unter Mitwirkung von Dr. Hedfeld, Dr. Hese, Dr. Scheib, Dr. Johann, Frl. Dr. von Mathes. 654 Seiten. S. Hirzel, Leipzig 1932. Preis M. 67.50.

In der vorliegenden ersten Lieferung des achten Bandes des Handbuches der Spektroskopie werden die Untersuchungen, die bis Anfang 1932 veröffentlicht wurden, berücksichtigt, und zwar für die Elemente Silber, Aluminium, Argon, Gold, Bor, Barium, Beryllium, Wismut, Brom, Kohlenstoff, Calcium, Cadmium, Cer, Chlor, Kobalt, Chrom, Caesium, Kupfer. Mit grosser Sorgfalt ist wieder bei jedem Element die Literatur zusammengestellt und dann in Tabellen die sämtlichen neu gemessenen Linien aufgeführt. Bei der Bezeichnung der Terme ist durchwegs die moderne Bezeichnungsweise angewendet worden. Um den Wellenlängenbereich zu vervollständigen, sind die Röntgen-, Emissions- und Absorptionsspektren verarbeitet. Ferner wurden die wichtigsten Banden von Verbindungen der einzelnen Elemente angeführt. In Zusammenhang damit wurden auch Raman-Spektren zusammengestellt, wenigstens bei einfacheren Molekülen. Bei Kohlenstoff ist natürlich von dem sehr grossen Material an Bandenspektren nur ein Teil verwertet. Es sind hier berücksichtigt die Moleküle C_2, CO, CO^+, CO_2, CN, CCl_4, CS, CS_2, CH, H_2C_2, CH_4 und C_2H_4. Ausserdem ist eine Zusammenstellung der wichtigsten Arbeiten über das Benzolspektrum gegeben.

Stichproben in den dem Referenten näher liegenden Gebieten ergaben eine sehr weitgehende Erfassung der Literatur. Jeder auf dem Gebiet der Spektroskopie

Tätige kann den Verfassern für die ungeheure Arbeit, die sie mit so grosser Sorgfalt durchführten, dankbar sein und es ist zu hoffen, dass die Fertigstellung des siebenten Bandes und dann auch des achten Bandes recht bald möglich sein wird.

Scheibe.

Forschungsarbeiten über Metallkunde und Röntgenmetallographie. Herausgegeben von Dr.-Ing. M. Freiherr v. Schwarz, a. o. Professor und Privatdozent an der Technischen Hochschule München. Fritz und Joseph Voglrieder, München und Leipzig.

Aus der oben näher bezeichneten Reihe liegen folgende Beiträge vor:

Folge 1: Röntgenographische Beiträge zum Vergütungsproblem. Von Diplom-Physiker Dr. Oskar Summa in München.

Folge 2: Vergütungsuntersuchungen an der Zink—Aluminium-Legierung von der Zusammensetzung Al_2Zn_3. Von Dipl.-Ing. Dr. H. Meyer, Buchschlag bei Frankfurt a. M.

Folge 7: Ein Beitrag zum Problem der Stahlhärtung. Von Dipl.-Ing. H. Müller, München.

Folge 9: Beitrag zur Kenntnis des Systems Kupfer—Silicium. Von Dipl.-Ing. Dr. K. Sautner, München.

Alle diese Arbeiten stellen wertvolle Beiträge zur aktuellen metallkundlichen Frage dar. Es kann leider auf sie im einzelnen nicht eingegangen werden. Über das gesamte Unternehmen der Herausgabe dieser Forschungsarbeiten über Metallkunde muss jedoch gesagt werden, dass es sicherlich sehr zu begrüssen ist. Auf dem Gebiete der Metallkunde fehlte jetzt ein besonderes Organ, durch das die Drucklegung umfangreicherer Einzelarbeiten ermöglicht wurde. Es ist zweckmässig, dass diese Lücke nunmehr ausgefüllt ist. *F. Sauerwald.*

Objektive Spektralphotometrie von L. S. Ornstein, W. J. H. Moll und H. C. Burger. (Sammlung Vieweg, Heft 108/109.) Braunschweig 1932. Preis M. 10.80.

Die Intensität des Lichtes und ihre Verteilung auf die verschiedenen Wellenlängen sind Grössen, die der Messung relativ leicht zugänglich sind, andererseits besonders aufschlussreich sowohl in Fragen der reinen Physik, zumal der Atomphysik, wie ihrer Nachbargebiete. Zu unmittelbaren Aussagen führt im allgemeinen nur die Messung homogenen Lichtes, die Spektralphotometrie; und da die meisten Untersuchungen nicht auf den sichtbaren Spektralbereich beschränkt sind, so kommt eine allgemeine Bedeutung nur der objektiven Spektralphotometrie zu. Ihre verschiedenen Methoden sind in den letzten Jahrzehnten an zahlreichen Arbeitsstätten entwickelt und ausgebaut worden. Einen wesentlichen Anteil an diesem Ausbau haben die Physiker des Utrechter Institutes, so dass sich das vorliegende Buch von Ornstein, Moll, Burger in der Hauptsache zu einer Wiedergabe persönlicher Erfahrungen gestalten konnte. Hierin liegt sein besonderer Vorzug: Es ist ein wirklicher Leitfaden, der nicht nur in sehr durchsichtiger Weise die Beschreibung der Methoden und Apparate gibt, sondern an Hand besonders charakteristischer, selbst durchgeführter Beispiele die Anleitung zu ihrer Verwendung. Hierbei wird besonders auch auf die Empfindlichkeit der einzelnen Methoden eingegangen, und zwar auf die für sie massgebenden Faktoren, auf die schon erreichten Werte und auf die natürlichen Grenzen. Der Experimentator, der sich aus dem Buche

Rat holen will, ersieht also unschwer, welche Methode die für sein Problem geeignete ist.

So wird z. B. in dem I. Kapitel, das den thermischen Methoden gewidmet ist (Thermoelement, Thermosäule, Bolometer, Radiometer), die Frage der Leistungsfähigkeit ausführlich besprochen an dem Vakuumthermoelement von Moll und Burger in Verbindung mit dem Galvanometer von Moll, dessen Ausschläge noch durch das Thermorelais von Moll und Burger verstärkt werden. Man wird über die hier erreichte grösste Empfindlichkeit unterrichtet (1 erg/sec liefert 2 Mikrovolt bei der kleinen Einstellzeit von weniger als 1 Sekunde), vor allem aber darüber, wie gross man z. B. bei bestimmtem Widerstand im Galvanometerkreis die Beobachtungszeit wählen muss, damit die dem Galvanometer zugeführte elektrische Energie auch wirklich messbar ist, d. h. wesentlich oberhalb der durch die Brownschen Schwankungen gegebenen „natürlichen Grenze" liegt, deren Betrag allein durch die Temperatur bestimmt ist.

Im II. Kapitel werden die lichtelektrischen Methoden behandelt (Photozelle, Selenzelle, Ionisierungskammer). Erhebliche Empfindlichkeitssteigerung lässt sich, unter Aufrechterhaltung der zeitlichen Konstanz des Photostroms und seiner Proportionalität mit der Strahlung, dadurch erreichen, dass man die Vakuumzelle mit Verstärkerröhren kombiniert. Auch hier wird wiederum eine im Utrechter Institut ausprobierte Schaltung näher besprochen, die sich bei quantitativen Messungen bewährt hat.

Der grösste Teil des Buches (Kapitel III bis VI) befasst sich mit der photographischen Photometrie. Als allgemeine Grundlagen werden zunächst die Schwärzungsgesetze der Platte besprochen, sowie die exakte Schwärzungsmessung mit Mikrophotometern; eingehend behandelt in bezug auf Konstruktion und Gebrauch wird das Mollsche Registrierphotometer, das im Utrechter Institut entstanden ist und dauernd verbessert wurde. Da die exakte photographische Photometrie eine Gleichheitsphotometrie ist, ebenso wie die visuelle, so spielen die Abschwächungsmethoden und -vorrichtungen eine grosse Rolle; sie werden eingehend und kritisch erörtert. (Die Ansicht, dass die Verwendung des rotierenden Sektors zum Drucken von Schwärzungsmarken zu verwerfen ist, kann der Referent auf Grund seiner eigenen Erfahrungen nicht teilen.) Im Hinblick auf die besonders durch die Atomphysik gestellten Aufgaben (Intensitätsmessung an Spektrallinien) wird bei der Behandlung der Methoden der photographischen Photometrie der grundlegende Unterschied zwischen dem monochromen und dem heterochromen Vergleich gemacht; für den letzteren wird eine Normallampe mit bekannter Energieverteilung benötigt; Methoden zur exakten Eichung einer solchen Lampe werden ausführlich besprochen.

Für einen grossen Teil der zur Zeit vorliegenden Probleme genügt die Kenntnis von Intensitätsverhältnissen, also relative Messungen; vielfach aber, im besonderen auch bei atomphysikalischen Fragen, liegt der Wunsch vor, die absolute Energie einer monochromatischen Strahlung zu messen. Die bisher hierfür entwickelten thermoelektrischen und photographischen Methoden werden in Kapitel VII erörtert.

Da die Spektralphotometrie als solche zu jeder ihrer Methoden einen Spektralapparat erfordert, so werden schliesslich in Kapitel VIII Prismen-, Gitter- und Interferenzapparate hinsichtlich der hier interessierenden Eigenschaften besprochen.

In dem letzten Kapitel wird kurz auf die Dienste eingegangen, die die Spektralphotometrie, speziell in ihrer Anwendung auf die Intensitätsmessung von Spektrallinien, der Atomphysik in den letzten Jahren geleistet hat. *Hedwig Kohn.*

Colloid chemistry theoretical and applied. Collected and edited by JEROME ALEXANDER. Vol. IV, 734 pages. Second series of papers on technical applications. Catalog Co., New York 1932.

In diesem zweiten Bande der technischen Anwendungen der Kolloidchemie sind 42 Abhandlungen zusammengefasst, welche knappe Darstellungen aus den verschiedensten Gebieten von anerkannten Fachleuten aus der ganzen Welt bringen. Im Rahmen dieses Referates ist nur die Möglichkeit einer allgemeinen Kennzeichnung des Gebotenen möglich. Zunächst sind als Vorzüge die ausserordentliche sachliche Fülle im engen Raum, die Anführung von wichtigen Tabellendaten und Diagrammen, sowie die Vollständigkeit der Literaturverzeichnisse, die das Buch zu einem Nachschlagewerk ersten Ranges machen, hervorzuheben. In wichtigen Abschnitten, zumal wo kontroverse Auffassungen herrschen, wurde vom Herausgeber der Weg gewählt, zwei und selbst drei namhafte Vertreter des gleichen Arbeitsgebietes unabhängig zu Worte kommen zu lassen. Nicht nur so typische Anwendungen der Kolloidchemie wie im Bereiche der Nahrungsmittel, Textilien, Gerberei, Photographie, von Cellulose, Gummi u. a., sondern scheinbar entlegene, wie Alkohol in fester Form, Feuerlöschmittel, Abfallstoffe, um nur einige zu nennen, haben als selbständige Kapitel ihren Platz gefunden.

Auf vielen Gebieten sind zur Zeit nur allgemeine Ansätze eines wissenschaftlichen Verstehens gegeben, allein in nicht wenigen liegt ein sonst nicht leicht zugängliches Tatsachenmaterial vor, aus dem sich auch für die Forschung manche wertvolle Anregung ergeben dürfte. Mit dem besprochenen Bande erscheint dieses amerikanische Sammelwerk der theoretischen und angewandten Kolloidchemie zum Abschlusse gebracht. *W. Pauli.*

The Conductivity of Solutions, by CECIL W. DAVIES. Second Edition Revised and Enlarged. 281 Seiten mit 32 Figuren. Chapman & Halls, London 1933. Preis 15/— net.

Den Fortschritten, die seit dem erst vor 3 Jahren erfolgten Erscheinen der 1. Auflage (Besprechung in Z. physikal. Ch. (A) **150**, 171. 1930) auf dem behandelten Gebiet erzielt sind, wurde durch eine Umarbeitung des Stoffes und eine Erweiterung des Umfanges um 40% — bei unverändertem Preis! — Rechnung getragen. Überall sind die Zahlenwerte und auch die Kurven den zuverlässigsten neueren Arbeiten entsprechend geändert. Zwei neu hinzugefügte Kapitel beschäftigen sich mit der Titration durch Leitfähigkeitsmessungen und anderen Anwendungen in der Analyse und Technik. Das Werk kann allen Interessenten bestens empfohlen werden.

W. Orthmann.